

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR05/000038

International filing date: 07 January 2005 (07.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2005-0000687
Filing date: 05 January 2005 (05.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.**

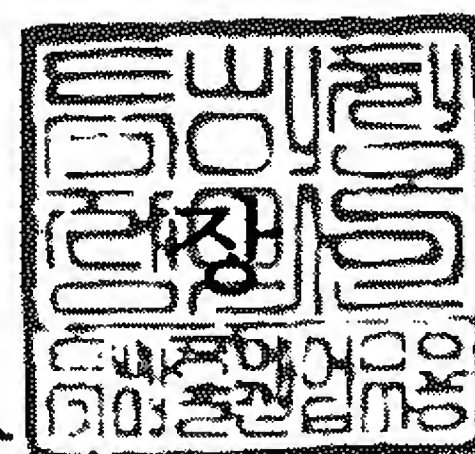
출 원 번 호 : 특허출원 2005년 제 0000687 호
Application Number 10-2005-0000687

출 원 년 월 일 : 2005년 01월 05일
Date of Application JAN 05, 2005

출 원 인 : 고려대학교 산학협력단
Applicant(s) Korea University Industry and Academy Cooperation
Foundation

2005 년 1 월 24 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허 출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2005.01.05
【발명의 명칭】	클레이-폴리우레탄 나노 복합재 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	Clay-polyurethane nano composite and method for preparing the same
【출원인】	
【명칭】	고려대학교 산학협력단
【출원인코드】	2-2004-017068-0
【대리인】	
【성명】	현종철
【대리인코드】	9-2002-000188-5
【포괄위임등록번호】	2004-061522-3
【대리인】	
【성명】	허남정
【대리인코드】	9-1999-000228-1
【포괄위임등록번호】	2004-061521-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김우년
【성명의 영문표기】	KIM, Woo Nyon
【주민등록번호】	560203-1701816
【우편번호】	135-230
【주소】	서울 강남구 일원동 731 한솔마을 APT 107동 401호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	서원진
【성명의 영문표기】	SEO, Won Jin
【주민등록번호】	760903-1095010
【우편번호】	411-748
【주소】	경기 고양시 일산구 주엽2동 문촌마을8단지 문촌동아아파트 802동 10 3호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 한재성
【성명의 영문표기】 HAN, Jae Sung
【주민등록번호】 760413-1009418
【우편번호】 427-732
【주소】 경기 과천시 별양동 주공아파트 504동 807호
【국적】 KR

【우선권 주장】

【출원국명】 KR
【출원종류】 특허
【출원번호】 10-2004-0013782
【출원일자】 2004.02.28
【증명서류】 미첨부

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
현종철 (인) 대리인
허남정 (인)

【수수료】

【기본출원료】 0 면 38,000 원
【가산출원료】 50 면 0 원
【우선권 주장료】 1 건 20,000 원
【심사청구료】 23 항 845,000 원
【합계】 903,000 원
【감면사유】 전담조직
【감면후 수수료】 461,500 원

【첨부서류】

1. 기타첨부서류[명세서 및 도면]_1통 2.전담조직임을 증명하는 서류_1통

【요약서】

【요약】

클레이-폴리우레탄 나노복합재가 제공된다.

본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 디이소시아네이트 화합물을 기준으로 클레이 0.5~5중량%를 포함하며, 상기 디이소시아네이트 화합물과 상기 클레이의 실란올 작용기가 공유결합으로 연결되어 있는 클레이 함유-디이소시아네이트 화합물과; 폴리올을 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노 복합재는 폴리우레탄이 상기 클레이의 층상에 삽입된 구조인 것이 아니라, 층상을 완전히 박리시킨 구조이기 때문에, 순수한 폴리우레탄에 비하여 물성이 우수하며, 발포시킨 경우에도 기계적 강도, 난연성 등의 물성이 통상적인 폴리우레탄 폼보다 현저히 향상된다.

【대표도】

도 2

【색인어】

클레이-폴리우레탄 나노복합재

【명세서】

【발명의 명칭】

클레이-폴리우레탄 나노 복합재 및 그 제조방법 {Clay-polyurethane nano composite and method for preparing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래기술에 의해 제조된 클레이-폴리우레탄 복합재에 대한 XRD 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 1에 의해 제조된 클레이-폴리우레탄 나노 복합재에 대한 XRD 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 1에 의해 제조된 클레이-폴리우레탄 나노 복합재에 대한 FE-SEM 사진이다.

도 4(a)는 본 발명에 사용한 폴리머릭 MDI의 IR 스펙트럼이다.

도 4(b)는 실시예 1에 사용된 유기 클레이와 실시예 1에 의해 제조된 개질 클레이에 대한 IR 스펙트럼이다.

도 4(c)는 실시예 2에 사용된 유기 클레이와 실시예 2에 의해 제조된 개질 클레이에 대한 IR 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 1-(1) 및 실시예 6-(1)에 의해 제조된 개질 클레이와 개질 반응을 수행하지 않은 순수한 유기클레이에 대한 XRD 스펙트럼이다.

도 6은 실시예 1, 3, 4 및 5에 의해 제조된 클레이-폴리우레탄 나노 복합재와 비교예 1에 의해 제조된 폴리우레탄에 대한 굽힘강도 테스트 결과이다.

도 7은 실시예 1, 3, 4 및 5에 의해 제조된 클레이-폴리우레탄 나노 복합재와 비교예 1에 의해 제조된 폴리우레탄에 대한 인장강도 테스트 결과이다.

도 8은 실시예 6, 7 및 8에 의해 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노 복합재와 비교예 2에 의해 제조된 폴리우레탄 폼에 대한 인장강도 테스트 결과이다.

도 9는 실시예 6, 7 및 8에서 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재와 비교예 2에서 제조된 폴리우레탄 폼의 압축강도 테스트 결과이다.

도 10은 실시예 6, 7 및 8에서 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재와 비교예 2에서 제조된 폴리우레탄 폼의 열전도도 측정 결과이다.

도 11은 비교예 2에서 제조된 폴리우레탄 폼에 대한 FE-SEM사진이다.

도 12는 실시예 6에서 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재에 대한 FE-SEM사진이다.

도 13은 실시예 7에서 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재에 대한 FE-SEM사진이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<16> 본 발명은 클레이-폴리우레탄 나노 복합재에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 클레이가 나노스케일의 박리된 상태로 존재하기 때문에 기계적, 열성 물성 등이 우수한 클레이-폴리우레탄 나노 복합재에 관한 것이다.

- <17> 복합재료는 기존 재료의 기계적, 열적 물성을 향상시킬뿐만 아니라, 수치 안정성이나 내마모성을 높일 수 있는 가공방법으로서 고분자, 금속, 그리고 세라믹 등의 재료관련 전 분야에서 많이 응용되고 있는 기술 분야이다. 특히 고분자 수지의 내충격성, 인성 및 투명성을 손상시키지 않으면서, 강도, 강성도, 가스와 액체 투과 억제능, 방염성, 내마모성, 고온 안정성 등을 획기적으로 향상시킬 수 있는 방법으로, 상기 고분자에 보강재를 첨가한 나노복합재에 관한 연구가 계속되고 있다.
- <18> 이처럼 고분자에 보강재로서 첨가되는 물질로는 유리섬유, 탄소섬유 또는 클레이 등이 있는데, 이 중에서, 고분자에 클레이를 혼합하여 나노 복합재를 제조하는 기술의 효시로는 1970년대 중반 도요타 연구진들이 나일론 6에 클레이를 충전시켜 제조한 나일론 6/클레이 나노 복합재를 자동차의 타이밍 벨트 상자로 사용한 것을 들 수 있다.
- <19> 클레이는 자연 상태에서 무기 광물인 실리케이트 층 (silicate layer)들이 적층되어 있는 형태로 존재하며, 각 실리케이트 층들은 두께 1 nm에 가로와 세로가 1 μ m에 이르는 넓은 판 형태를 띠게 된다. 클레이 실리케이트 층의 높은 종횡비율과 넓은 표면적은 고분자와의 혼합을 통하여 효과적인 보강재로서의 역할을 수행할 수 있으며, 적층구조로 된 실리케이트 층들을 박리시킬 수 있다면 높은 물성을 지닌 나노 복합재의 제조가 가능하게 된다. 그러나, 클레이를 충전제로 사용하여 클레이-고분자 복합재를 제조할 때의 문제점은 상기 층간에 작용하는 반데르발스 (van der Waals) 인력으로 인하여 고분자 수지에 직접 박리, 분산시키기는 어렵다는 것이며, 따라서 고분자가 클레이의 층과 층사이에 끼어들어 층과 층을 박리시킴으로써 클레이가 고분자에 분자 차원의 단위로 분산되도록 하기 위한 여러가지 시도가 있었다.

- <20> 이러한 목적으로 클레이의 층 간에 고분자를 도입하는 방법으로는 고분자 용액 상에서 층간에 삽입하는 용액-삽입법, 고분자 단량체를 클레이의 층간에 삽입한 후 중합하는 직접-중합법, 용융된 형태의 고분자와 클레이를 혼합하여 클레이 층간에 상기 용융 고분자가 삽입되도록 하는 용융-삽입법 등이 있다. 한편, 상기 고분자가 도입되는 클레이는 알킬 암모늄 등으로 처리함으로써 클레이 층간의 간격을 확장시켜 고분자가 용이하게 도입되도록 전처리를 하는 것이 일반적이다.
- <21> 상기 용액-삽입법은 클레이 층간에 고분자가 충분히 삽입되기 어려우며, 삽입되더라도 그 층간에 삽입 (intercalated)되어 층간격을 확장하는 것에 그칠 뿐, 층과 층을 박리 (exfoliate)시키지는 못하기 때문에 의도하는 물성의 향상을 이루지 못하는 문제점이 있다.
- <22> 상기 용융-삽입법은 가공온도가 200℃이내의 고분자를 사용해야 한다는 제한이 있는데, 그 이유는 클레이 내부의 알킬암모늄 등의 유기물이 200℃ 이상의 온도에서는 열화되기 때문에 고분자와 클레이간의 친화성을 감소시키며, 고온에서는 클레이의 층상구조가 붕괴되어 층간 간격이 줄어드는 경향이 있기 때문에 고분자가 층상 구조 내에 침투하기가 어렵다는 단점이 있다. 또한, 상기 용액-삽입법과 마찬가지로 상기 고분자가 클레이의 층간에 삽입되더라도 층과 층을 박리 (exfoliate)시키는 효과는 충분하지 않다는 문제점이 있다.
- <23> 대한민국 공개특허공보 제2002-17569호에는 4급암모늄염으로 처리된 클레이와 이소시아네이트류 및 폴리올류와 혼합반응시킴으로써 클레이가 분산된 폴리우레탄을 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 이러한 방법으로는 상기 클레이가 단지 폴리우레탄과 혼합되어 있는 상태로 존재할 뿐, 클레이의 층간에 삽입된 형태 또는 클레이 층

을 박리시킨 상태로 존재할 수는 없기 때문에 폴리우레탄의 물성 향상이 거의 없다는 단점이 있다.

<24> 또한, 분자 사슬이 긴 폴리올에 클레이를 분산시킨 후 하이드록시 작용기를 가진 폴리올의 일부가 클레이 층 사이에 삽입되도록한 뒤, 이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄을 형성시킴으로써 층간에 폴리우레탄 사슬을 삽입시키거나 이에 의해 클레이층을 박리시키려는 시도가 있었다. 그러나 상기 방법에 의하면, 최초에 사용된 폴리올이 클레이 층 표면과 수소결합 등의 분자간 인력에 의해 매우 약하게 결합되어 있기 때문에 상기 폴리올을 기반으로 하여 생성된 폴리우레탄도 상기 클레이 표면과 분자간 인력에 의해 매우 약한 결합을 하게 된다. 따라서, 상기 클레이 층 간에 생성된 폴리우레탄과 클레이 표면과의 상호작용으로는 클레이 층들 사이의 결합력을 극복할 수가 없으며, 이러한 이유로 인해 층간의 박리가 거의 일어나지 않고 나노화가 이루어지지 않기 때문에, 물성의 향상이 매우 미진하다는 문제점이 있다.

<25> 한편, 클레이를 보강재로 사용한 클레이-고분자 복합재에 발포제를 사용하여 폼을 제조하는 경우에는 클레이를 사용하지 않은 경우보다 오히려 물성이 더 열악해지는 문제점이 있는데, 이는 상기 클레이가 완전하게 박리되지 않았기 때문이기도 하지만, 발포제의 작용에 의해 기포가 발생할 때, 상기 클레이가 서로 응집이 되어서, 불순물로 작용한다는 이유가 더 크다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<26> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 클레이 표면과 폴리우레탄간에 공유결합이 형성되어 있으며, 상기 폴리우레탄 내부에 클레이가 나노스케일

의 박리된 상태로 존재하기 때문에 물성이 현저히 향상된 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제공하는 것이다.

<27> 또한, 상기 클레이-폴리우레탄 나노복합재에 발포제를 사용하여 발포시키는 경우에도 순수한 폴리우레탄 폼의 경우보다 물성이 우수한 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제공하는 것이다.

<28> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<29> 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여

<30> 디이소시아네이트 화합물을 기준으로 클레이 0.5~5중량%를 포함하며, 상기 디이소시아네이트 화합물과 상기 클레이의 실란올 작용기가 공유결합으로 연결되어 있는 클레이 함유-디이소시아네이트 화합물; 및 폴리올이 반응하여 폴리우레탄 결합이 형성되어 있고, 이에 의해 상기 클레이가 박리되어, XRD 측정시 2~10도 사이에서 각 X-선 회절 (WAXD) 피크가 나타나지 않는 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제공한다.

<31> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 디이소시아네이트 화합물은 폴리머릭 MDI, 모노머릭 MDI 또는 TDI일 수 있다.

<32> 또한, 상기 클레이는 몬트모릴로나이트 (montmorillonite), 벤토나이트 (bentonite), 헥토라이트 (hectorite), 불화헥토라이트 (fluorohectorite), 사포나이트 (saponite), 베이델라이트 (beidelite), 논트로나이트 (nontronite), 스티븐사이트

(stevensite), 버미큘라이트 (vermiculite), 볼콘스코이트 (volkonskoite),

마가다이트 (magadite), 케냐라이트 (kenyalite), 또는 이들의 유도체일 수 있다.

<33> 또한, 상기 클레이는 산처리되거나, 알킬암모늄 이온 또는 알킬포스포늄 이온으로 처리된 것일 수 있다.

<34> 또한, 상기 폴리올은 에틸렌글리콜, 1,2-프로판글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,3-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올메탄, 펜타에리트리톨, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 디부틸렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 솔비톨, 슈그로스, 하이드로퀴논, 레소시놀, 카테콜, 비스페놀 또는 이들 중 2 이상의 혼합물과; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 중합시켜 제조된 폴리에테르 폴리올일 수 있다.

<35> 또한, 상기 폴리올은 무수프탈산 또는 아디프산과; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 중합시켜 제조된 폴리에스테르 폴리올일 수 있다.

<36> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 클레이 함유-다이소시아네이트 화합물을 디메틸포름아미드로 세척한 후 적외선 분광 스펙트럼 측정시 이소시아네이트 특정 피크가 나타나는 것이 바람직하다.

<37> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 발포제를 더 포함하며, 동일한 발포제의 양 및 동일한 밀도하에서 발포상태의 인장강도가 순수한 폴리우레탄 폼의 경우보다 10%이상 큰 것이 바람직하다.

- <38> 또한, 동일한 발포제의 양 및 동일한 밀도하에서 발포상태의 압축강도가 순수한 폴리우레탄 폼의 경우보다 10%이상 큰 것이 바람직하다.
- <39> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 발포제는 시클로펜탄, 클로로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 히드로플루오로카본, 물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- <40> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 사슬연장제로서 디올, 트리올, 테트라올, 디아민 또는 아미노알콜을 더 포함할 수 있다.
- <41> 또한, 난연제, 셀안정제 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수도 있다.
- <42> 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,
- <43> (a) 디이소시아네이트 화합물에 클레이를 혼합하는 단계;
- <44> (b) 상기 혼합물을 교반하여 상기 디이소시아네이트 화합물과 클레이의 실란을 작용기 간에 공유결합을 형성시키는 단계; 및
- <45> (c) 상기에서 얻어진 결과물과 폴리올을 혼합한 후 교반하며 반응시키는 단계를 포함하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법을 제공한다.
- <46> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 디이소시아네이트 화합물은 폴리머릭 MDI, 모노머릭 MDI 또는 TDI일 수 있다.
- <47> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 클레이의 함량은 상기 디이소시아네이트 화합물을 기준으로 0.5~5중량%일 수 있다.

- <48> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 및 (b) 단계에서의 반응온도는 25~80℃일 수 있다.
- <49> 또한, 상기 (b) 단계는 50~500rpm으로 10~60분동안 초기 교반을 한 후, 1000~4000rpm으로 2~24시간 동안 더 교반하는 것일 수 있다.
- <50> 또한, 상기 (c) 단계에서의 반응온도는 5~40℃일 수 있다.
- <51> 또한, 상기 (c) 단계에서의 NCO/OH 비율은 1.0~1.5일 수 있다.
- <52> 또한, 상기 (c) 단계는 촉매로서 펜타메틸디에틸렌트리아민, 디메틸시클로헥실아민, 트리스 (3-디메틸아미노) 프로필헥사히드로트리아민, 트리에틸렌디아민 또는 이들의 혼합물을 사용하여 반응시키는 것일 수 있다.
- <53> 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계 다음에 초음파를 가해주어 상기 다이소시아네이트 화합물과 클레이의 실란을 작용기 간에 공유결합 형성의 효율 및 다이소시아네이트 화합물과 클레이간의 분산성을 향상시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- <54> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 초음파의 세기는 200kHz 이하이고, 초음파를 가해주는 시간은 5~60분이며, 반응온도는 5~80℃일 수 있다.
- <55> 또한, 상기 초음파 처리단계 이후에 다이소시아네이트 화합물과 폴리올을 중합시키는 단계에서 발포제를 혼합하여 교반하며 반응시키는 단계를 더 포함시킬 수 있다.
- <56> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

<57> 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 디이소시아네이트 화합물을 기준으로 클레이 0.5~5중량%를 포함하며, 상기 디이소시아네이트 화합물과 상기 클레이의 실란올 작용기가 공유결합으로 연결되어 있는 클레이 함유-디이소시아네이트 화합물; 및 폴리올이 반응하여 폴리우레탄 결합이 형성되어 있고, 이에 의해 상기 클레이가 박리되어, XRD 측정시 2~10도 사이에서 각 X-선 회절 (WAXD) 피크가 나타나지 않는 것을 특징으로 한다.

<58> 즉, 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 디이소시아네이트 화합물을 사용하여 클레이 표면의 실란올 작용기와 반응시킴으로써 클레이 표면에 공유결합된 이소시아네이트기를 가질 수 있도록 개질 반응을 한 다음, 상기 이소시아네이트기와 폴리올을 반응시킴으로써 클레이 층 내부에 폴리우레탄을 형성시키고, 이에 의해 클레이 층이 박리됨으로써 나노 사이즈의 클레이가 균일하게 분산되게 되며, 인장강도 및 굽힘강도 등의 물성을 향상시킬 수 있는 것이다. 이처럼 클레이 층이 완전히 박리되었다는 것은 도 2의 XRD 스펙트럼을 통해 확인이 가능하다. 도 1에 도시된 바와 같이 종래기술에 의한 클레이-고분자 나노복합재의 XRD 데이터에는 비록 그 고분자가 상기 클레이에 삽입됨으로써 그 층간거리가 증가하였다는 것은 확인할 수 있었지만, 여전히 피크가 존재하기 때문에 상기 층과 층 사이가 박리된 것은 전혀 아니었다. 그러나, 본 발명의 경우에는 2~10도 사이에서 각 X-선 회절 (WAXD) 피크가 완전히 사라지기 때문에 클레이의 층과 층 사이가 완전히 박리되었다는 것을 확인할 수 있다.

<59> 한편, 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는, 클레이의 실란올 작용기와 이소시아네이트 화합물 간에 공유결합이 존재하는 것을 그 특징으로 한다. 종래

의 클레이-고분자 나노복합재의 경우에는 상기 클레이의 층사이에, 고분자 사슬이 삽입되며, 상기 고분자 사슬과 클레이 표면간에는 반데르발스 힘 등에 의한 약한 상호작용을 하고 있는 것에 그쳤으나, 본 발명에 따르면, 클레이의 표면과 이소시아네이트 화합물간에 강한 공유결합이 존재하며, 이러한 결합을 기반으로 하여, 폴리올과 상기 이소시아네이트 화합물이 반응해서 생성되는 폴리우레탄이, 상기 클레이의 층간을 완전히 박리시킬 수 있게 하는 것이다. 즉, 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는, 최종 나노복합재 내에 분산되어 있는 클레이와 폴리우레탄 간에도 공유결합이 존재하는 것을 특징으로 한다. 이처럼, 클레이 층이 박리되어 있다는 것은 도 3의 SEM 사진에 의해서 확인할 수 있다.

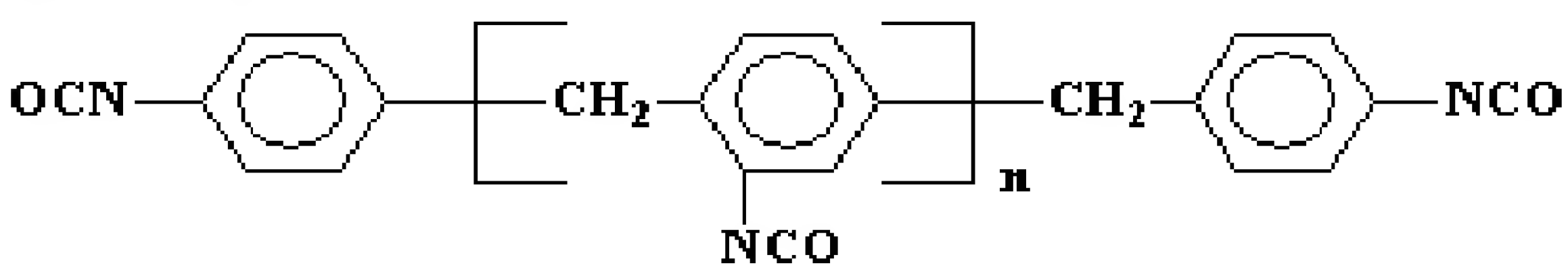
<60> 한편, 상기와 같이 클레이의 표면과 이소시아네이트 화합물간에 강한 공유결합이 존재한다는 것은 적외선 분광실험으로 확인할 수 있다. 즉, 상기 클레이 함유-다이소시아네이트 화합물을 폴리우레탄과 반응시키기 전에 디메틸포름아미드로 세척하게 되면 반데르발스 힘 등에 의한 약한 상호작용인 경우에는 다이소시아네이트 화합물이 디메틸포름아미드에 의해 모두 씻겨져 나가고 이소시아네이트 특정 피크가 나타나지 않게 되지만, 만일 클레이와 상기 다이소시아네이트 화합물이 공유결합을 하고 있다면, 디메틸포름아미드에 의해 세척한다 하더라도 여전히 클레이 표면에 남아 있기 때문에 적외선 분광 스펙트럼 측정시 이소시아네이트 특정 피크가 나타날 수 있게 되는 것이다.

<61> 본 발명에 사용되는 다이소시아네이트 화합물은 폴리우레탄 제조에 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 폴리머릭 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트 (이하 폴리머릭 MDI라 함), 모노머릭 4'-디페닐메탄다이소시아네이트 (이하 모노머

릭 MDI라함) 또는 톨루엔 디이소시아네이트 (이하 TDI라 함) 모두 사용가능하다. 이들 중, 모노머릭 MDI나, TDI의 경우에는 분자 크기가 폴리머릭 MDI보다 작기 때문에 클레이 내에서 공유결합을 일으키기 용이하다는 장점이 있으며, 폴리머릭 MDI의 경우에는 강도가 요구되는 경질의 폴리우레탄을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 한편, 모노머릭 MDI의 경우에는 상온에서 고체이기 때문에, 적절한 용매를 선택하여 반응시키는 것이 바람직하다.

<62> 본 발명에서 사용한 폴리머릭 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트는 평균 작용기 2.3~3.1로서 상온에서 액상이며 그 분자구조를 하기 화학식 1에 나타내었다.

<63> 【화학식 1】



<64> 본 발명에 사용되는 클레이의 함량은 상기 이소시아네이트 화합물을 기준으로 0.5~5중량%인 것이 바람직한데, 클레이의 양이 0.5중량% 미만이면 최종적인 나노복합재의 물성 향상이 미약하고, 5 중량%를 초과하면 클레이가 포함된 이소시아네이트 화합물의 점도가 지나치게 높아져서 균일한 혼합이 어렵다는 문제점이 있기 때문에 바람직하지 않다.

<65> 본 발명에 따른 상기 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 발포제를 사용하지 않았을 경우의 굽힘강도가 8MPa 이상이며, 클레이의 첨가량에 따라 10MPa 이상이 될 수도 있다. 본 발명에 사용된 이소시아네이트 화합물과 폴리올을 그대로 사용하되, 상기 본 발명에 따른 처리를 하지 않고 제조된 순수한 폴리우레탄의 굽힘강도가 7~7.5MPa

인 것을 고려할 때 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 그 굽힘강도가 최대 35%이상 향상된 것임을 알 수 있다.

<66> 또한, 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 발포제를 사용하지 않았을 경우의 인장강도가 4MPa 이상이며, 그 첨가량에 따라 6MPa이상일 수도 있다. 상기와 마찬가지로, 본 발명에 사용된 이소시아네이트 화합물과 폴리올을 그대로 사용하되, 상기 본 발명에 따른 처리를 하지 않고 제조된 순수한 폴리우레탄의 인장강도가 3~3.5MPa인 것을 고려할 때에 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 그 인장강도가 최대 70%이상 향상된 것임을 알 수 있다.

<67> 본 발명에 사용되는 클레이는 당업계에 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예컨대, 몬트모릴로나이트 (montmorillonite), 벤토나이트 (bentonite), 헥토라이트 (hectorite), 불화헥토라이트 (fluorohectorite), 사포나이트 (saponite), 베이델라이트 (beidelite), 논트로나이트 (nontronite), 스티븐사이트 (stevensite), 버미큘라이트 (vermiculite), 볼콘스코이트 (volkonskoite), 마가다이트 (magadite), 케냐라이트 (kenyalite), 또는 이들의 유도체일 수 있다.

<68> 또한, 상기 클레이는 산처리되거나, 알킬암모늄 이온 또는 알킬포스포늄 이온으로 처리된 것일 수 있는데, 산처리된 경우에는 상기 클레이를 무기산에 침윤시킴으로써 상기 층상화합물 내의 교환 가능한 양이온을 수소이온으로 치환하여 실란올기의 비율을 증가시키기 위한 것이며, 알킬암모늄 이온 또는 알킬포스포늄 이온으로 처리하는 것은 클레이 층간을 소수성, 친유성으로 만들어, 최초에 삽입되는 디이소시아네이트 화합물 또는 최종적인 폴리우레탄과의 친화력을 증가시킴과 동시에 층의 간격을

확장시킴으로써 상기 유기물질의 삽입 및 클레이 층의 박리를 용이하게 하기 위함이다.

<69> 본 발명에 사용되는 폴리올은 폴리우레탄의 제조에 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으며 폴리에테르 폴리올은 물론 폴리에스테르 폴리올도 사용할 수 있다. 상기 폴리에테르 폴리올은 낮은 점도로 인하여 가공이 용이하며 가수분해에 안정하고 가격이 싼 장점이 있어 특히 널리 사용되고 있으며, 폴리에스테르 폴리올은 열안정성이 뛰어나고 인장강도가 우수하며, 기름 등에 대한 내성이 뛰어나다는 장점이 있는 반면에 가격이 비싼 단점이 있다.

<70> 상기 폴리에테르 폴리올은 에틸렌글리콜, 1,2-프로판글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,3-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올메탄, 펜타에리트리톨, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 디부틸렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 솔비톨, 슈그로스, 하이드로퀴논, 레소시놀, 카테콜, 비스페놀 또는 이들 중 2 이상의 혼합물과; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 중합시켜 제조된 것일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

<71> 또한, 상기 폴리에스테르 폴리올은 무수프탈산 또는 아디프산과; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 중합시켜 제조된 것일 수 있으며, 이외에도 당업계에 통상적으로 알려져 있는 것이면 어느 것이든 사용할 수 있다.

<72> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 발포제를 더 포함함으로써 발포폼 형태로 제조될 수도 있는데, 일반적으로 고

분자 재료에 발포제를 사용하여 발포시키면 발포셀의 크기가 균일하지 않고 크기 때문에 인장강도 및 압축강도가 현저하게 저하되며, 종래기술에 따른 클레이-폴리우레탄 복합재료에 발포제를 사용하는 경우에는 클레이가 완전히 박리되지 않은 상태에서 분산성이 떨어지기 때문에 이들이 불순물로 작용하여 발포시 순수한 폴리우레탄 폼의 경우보다 물성이 현저히 저하된다는 문제점이 있으나, 본 발명에 따르면 폴리우레탄 내부에 클레이가 완전히 박리되어 있는 상태로 균일하게 분산되어 있기 때문에 발포제를 사용하여 발포시키더라도 인장강도 및 압축강도 등의 물성이 순수한 폴리우레탄 폼보다 우수하다는 장점이 있다.

<73> 본 발명에 사용되는 발포제는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예컨대, 낮은 열전도도를 가지며 대기 중에서 안정한 시클로펜탄, 클로로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 히드로플루오로카본, 물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 발포제의 양은 제조하고자 하는 폼의 밀도에 따라 조절이 가능하며 낮은 밀도의 폼을 얻고자 할 수록 첨가하는 발포제의 양은 증가하게 된다.

<74> 본 발명에 따른 폼 형태의 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 발포제의 양을 동일하게 사용하고, 동일한 밀도로 발포시킨 상태에서의 인장강도 및 압축강도가 순수한 폴리우레탄 폼의 경우보다 10%이상 큰 것을 특징으로 하는데, 이는 박리된 클레이 층들이 균일하게 분산되어 있으며, 발포시 박리된 클레이들이 핵제 (nucleic agent)로 작용하여 발포체를 형성하기 때문에 발포셀의 크기가 매우 미세하고 균일하게 형성되며 이로 인해 기계적인 물성 및 난연성이 향상되고 열전도도가 감소하게 된다.

<75> 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 사슬연장제로서 디올, 트리올, 테트라올, 디아민 또는 아미노알콜을 더 포함하여 제조될 수 있는데, 이는 상기 나노복합재 내의 폴리우레탄의 사슬을 연장시키거나 가교시킴으로써 분자량을 증가시키는 역할을 한다. 상기 디올로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 및 1,4-부탄디올 등이 사용되고, 트리올로는 글리세린이 사용되며, 테트라올로서는 펜타에리트리톨 등이 사용된다. 한편, 디아민으로서는 헥사메틸렌디아민 또는 m-페닐렌 디아민 등을 사용할 수 있고, 아미노알콜로는 디에탄올아민 또는 트리에탄올아민 등을 사용할 수 있다.

<76> 그 이외에 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 난연제, 셀안정제 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.

<77> 상기 난연제는 폴리우레탄의 낮은 난연성을 개선하기 위해 첨가되는 것으로서 반응형 난연제와 첨가형 난연제로 나뉘며 크게 할로겐계, 인계 및 무기질 난연제로 나눌 수 있다. 한편, 발포제는 폴리우레탄이 단열재로 사용되는 경우에 필요한 첨가제로서, 폴리우레탄 생성 중에 그 내부에 발포를 시킴으로써 폴리우레탄 셀 내부에 발포 기체를 함유하도록 한다.

<78> 상기 셀안정제란 폴리우레탄이 단열재로 사용되는 경우에 발포로 인한 폼 형성시 작고 균일한 셀이 생성될 수 있도록 하는 것으로서, 예컨대, 실리콘계 계면활성제를 사용할 수 있다.

<79> 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 (a) 디이소시아네이트 화합물에 클레이를 혼합하는 단계; (b) 상기 혼합물을 교반하여 상기 디이소시아네이트 화합물과 클레이의 실란올 작용기 간에 공유결합을 형성시키는 단계; 및 (c) 상기에서

얻어진 결과물과 폴리올을 혼합한 후 교반하며 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명에 따른 제조방법은 클레이를 디이소시아네이트 화합물에 첨가시켜 클레이 층 사이에 이소시아네이트가 삽입되면서 클레이 층 표면에 존재하는 실란올 작용기와 반응을 통하여 클레이 층들의 표면에 이소시아네이트가 공유결합으로 결합되게 한 후, 최종적으로 폴리올과 반응시켜 폴리우레탄을 형성시키고, 이에 의해 상기 클레이를 거의 완벽하게 박리시키는 것에 그 특징이 있다.

<80> 본 발명에 사용되는 상기 디이소시아네이트 화합물은 통상적인 폴리우레탄 제조에 사용되는 것이면 특별히 제한되지는 않으며, 폴리머릭 MDI, 모노머릭 MDI 또는 TDI 등을 사용할 수 있다.

<81> 상기 클레이의 함량은 상기 이소시아네이트 화합물을 기준으로 0.5~5중량%인 것이 바람직한데, 클레이의 양이 0.5중량% 미만이면 최종적인 나노복합재의 물성 향상이 미약하고, 5 중량%를 초과하면 클레이가 포함된 이소시아네이트 화합물의 점도가 지나치게 높아져서 균일한 혼합이 어렵다는 문제점이 있기 때문에 바람직하지 않다.

<82> 본 발명에 따른 제조방법에서, 상기 (a) 및 (b) 단계에서의 반응온도는 25~80℃인 것이 적당한데, 25℃ 미만에서 반응을 수행하면 이소시아네이트 작용기와 실란올 작용기와의 반응이 거의 일어나지 못하여 원하는 공유결합이 형성되지 못하며 80℃를 초과하는 때에는 클레이 내부에 삽입되어 있는 유기물이 분해되어 클레이 층간 거리가 축소될 염려가 있다. 또한, 반응성이 지나치게 향상되어 공기 중에 포함되어 있는 수분 등과 반응이 신속하게 일어나게 되어 디이소시아네이트 화합물의 점도가 지나

치게 상승되며, 수분과의 화학 반응을 통해 CO_2 기포가 많이 생성되어 이를 제거하고 안정화시키는데 많은 시간이 소요되게 되는 문제점이 있다.

<83> 또한, 상기 (b) 단계는 50~500rpm으로 10~60분 동안 초기 교반을 한 후, 1000~4000rpm으로 2~24시간 동안 더 교반해 주는 것이 바람직한데, 상기 초기 교반은 클레이를 잘 분산시키기 위한 것인데, 초기부터 고속으로 교반하게 되면 클레이들끼리 서로 뭉쳐지게 되어 디이소시아네이트 화합물과 클레이 각각의 표면에 있는 실란올 작용기 사이에 반응이 일어날 수 있는 부분이 급격히 줄어들기 때문에 원하는 반응이 충분히 일어나지 못하게 된다. 또한, 상기 초기교반시간이 10분미만이면 클레이의 분산 정도가 부족하고, 60분을 초과하게 되면 공정효율이 떨어질 염려가 있다. 초기 교반 후에 1000 rpm 이하로 교반시키게 되면 층상 구조로 구성되어있는 각각의 클레이의 층 사이로 디이소시아네이트 화합물이 충분히 들어가지 못하여 반응에 참여하기 힘들어지게 되므로 초기 교반 후에는 1000 rpm 이상의 고속으로 교반시키는 것이 바람직하다. 한편, 4000rpm을 초과하는 때에는 클레이와 디이소시아네이트 화합물간에 반응을 일으킬 수 있는 충분한 시간을 유지시키기 어려우며, 클레이 층 내부에 가해지는 전단력이 지나치게 높아지기 때문에 클레이 내부에 존재하는 물질을 클레이 표면으로부터 분리시키게 되는 문제점이 발생할 수 있다. 상기 고속 교반시간이 2시간 미만이면 공유결합의 효율이 떨어지고 24시간 이상이면 이소시아네이트 반응사이트들이 실란올 또는 수분과 반응하여 유실되는 비율이 많아질 염려가 있다.

<84> 상기 (c) 단계에서의 반응온도는 5~40℃인 것이 적당한데, 5℃ 미만인 때에는 반응이 잘 일어나지 않고 40℃를 초과하는 때에는 지나치게 빠른 반응 속도로 인하여 클레이 층 사이에 공유결합으로 결합되어 있는 이소시아네이트기가 폴리올과 충분히

반응하기 전에, 클레이 외부에 있는 디이소시아네이트 화합물과 상기 폴리올이 먼저 반응하여 고형화가 이루어질 염려가 있기 때문이다.

<85> 한편, 상기 (c) 단계에서의 NCO/OH 비율은 1.0~1.5인 것이 바람직한데, 1.0 미만일 경우에는 폴리올 성분이 과량으로 존재하며 폴리우레탄 형성 반응이 완결되지 못하고 1.5를 초과하는 경우에 있어서는 제조되는 경질 폴리우레탄의 강직도가 지나치게 높게 되어 깨어지기 쉬워진다.

<86> 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법에서는 펜타메틸디에틸렌트리아민 (pentamethylenediethyletriamine), 디메틸시클로헥실아민 (dimethylcyclohexylamine), 트리스 (3-디메틸아미노) 프로필헥사하이드로트리아민 (tris (3-dimethylamino) propylhexahydrotriamine), 트리에틸렌디아민 (triethylenediamine) 등 아민계 촉매를 사용할 수 있으며 이들은 단독 또는 혼합 사용이 가능하다. 상기 촉매의 양은 폴리올을 기준으로 3.0 중량% 이하로 사용하는 것이 바람직한데 3.0 중량%를 초과하여 사용할 경우에 있어서는 지나친 반응속도의 증가로 인하여 클레이 층 사이에 공유결합으로 결합되어 있는 디이소시아네이트 화합물이 폴리올과 충분히 반응하기 전에 고형화되어 나노화가 이루어지지 못하게 될 염려가 있다.

<87> 본 발명에 따르면, 상기 (b) 단계 다음에 초음파를 가해주어 상기 디이소시아네이트 화합물과 클레이의 실란올 작용기 간에 공유결합 형성의 효율 및 디이소시아네이트 화합물과 클레이간의 분산성을 향상시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 발명에 사용되는 초음파 발생기는 공업적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지는 않지만 발생하는 초음파의 세기는 200kHz 이하인 것이 바람직한데, 만일 초음파의 세기가

200kHz 이상이 되면 클레이 판 자체를 파괴하는 역할을 하게 되어 오히려 물성에 악 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 상기 초음파를 가하게 되면, 디이소시아네이트 화합물과 클레이의 실란올 작용기 사이에 반응할 수 있는 접촉면적을 증가시킬 수 있기 때문에 공유결합의 형성효율이 향상되며, 이에 의해 최종적인 나노복합재 내의 폴리우레탄과 클레이의 상용성이 향상되며 박리된 클레이가 보다 균일하게 분산될 수 있기 때문에 최종적인 나노복합재의 기계적 물성 및 난연성 등이 우수해진다. 이때, 초음파를 가해주는 시간은 5~60분이며, 반응온도는 5~80℃인 것이 바람직한데, 상기 초음파를 가해주는 시간이 5분 미만이면 초음파 처리의 효과가 미약하고, 60분을 초과하게 되면, 초음파의 작용이 너무 과다하여 클레이 판 자체가 파괴됨으로서 오히려 물성이 열악해 질 우려가 있으며, 반응온도가 5℃ 미만인 때에는 이소시아네이트 작용기와 실란올 작용기와의 반응성이 저하되어 원활한 공유결합이 형성되지 못하며 80℃를 초과하는 때에는 클레이 내부에 삽입되어 있는 유기물이 분해되어 클레이 층간의 거리가 축소될 염려가 있고, 반응성이 지나치게 향상되어 공기 중에 포함되어 있는 수분 등과 반응이 신속하게 일어나서 디이소시아네이트 화합물의 점도가 지나치게 상승되며, 수분과의 반응을 통해 발생한 CO₂ 기포가 과다해져서 이를 제거하고 안정화시키는데 많은 시간이 소요되어 공정효율이 떨어질 염려가 있다.

<88> 본 발명에서는 초음파 처리단계 이후에 디이소시아네이트 화합물과 폴리올을 중합시키는 단계에서 발포제를 혼합하여 교반하며 반응시킴으로써 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제조할 수도 있다.

<89> 상기 발포제를 혼합하여 발포된 형태의 나노복합재를 제조하는 단계의 온도는 5~40℃인 것이 적당한데, 5℃ 미만인 때에는 발포 반응이 잘 일어나지 않아 원하는

발포체 구조의 폼을 얻을 수 없고 40℃를 초과하는 때에는 지나치게 빠른 발포 반응으로 인하여 셀이 찢어지거나 순간적으로 많은 양의 발포 기체가 빠져나감으로 인하여 폼의 중앙에 커다란 화산분화구 형태가 생성되는 문제가 발생하는 염려가 있기 때문이다.

<90>

한편, 상기 발포제를 사용하여 발포된 형태의 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제조하는 경우에도 펜타메틸디에틸렌트리아민 (pentamethylenediethyletriamine), 디메틸시클로헥실아민 (dimethylcyclohexylamine), 트리스 (3-디메틸아미노) 프로필헥사하이드로트리아민 (tris (3-dimethylamino) propylhexahydrotriamine), 트리에틸렌디아민 (triethylenediamine) 등 아민계 촉매를 사용할 수 있으며 이들은 단독 또는 혼합 사용이 가능하다. 상기 촉매의 양은 폴리올과 디이소시아네이트 화합물과의 반응 및 발포제의 발포반응을 동시에 고려해서 조절해야 한다. 일반적으로 첨가되는 촉매의 양은 폴리올을 기준으로 3.0 중량% 이하로 사용하는 것이 바람직한데 3.0 중량%를 초과하여 사용할 경우에 있어서는 지나친 반응속도의 증가로 인하여 클레이 층 사이에 공유결합으로 결합되어 있는 디이소시아네이트 화합물이 폴리올과 충분히 반응하기 전에 고형화되어 나노화가 이루어지지 못하게 될 염려가 있으며, 반응 초기에 급격하게 발포체를 형성하기 때문에 연속 공정으로 제조하기 어렵다는 문제점이 있다.

<91>

본 발명에서는 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제조하는 경우에는 초음파를 사용하지 않을 수도 있지만, 초음파 처리를 병행하는 것이 바람직한데, 그 이유는 발포제를 사용하여 발포 반응시, 분산되어 있던 클레이가 다시 응집될 염려가 있기 때문에 초음파 처리를 미리함으로써 이러한 응집을 방지하여 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다.

<92> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 이
에 한정되는 것은 아니다.

<93> 실시예 1

<94> 1-(1). 개질 클레이 함유 폴리머릭 MDI의 제조

<95> 알킬아민염으로 유기화 처리되었으며 층간거리 31.5Å인 유기클레이 (Closite
15A, Southern Clay Products사 제조)의 내부에 포함된 수분을 제거하기 위해 90℃의
진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 다음으로, 폴리머릭 MDI (M20, 바스프사 제조
) 중량을 기준으로 상기 클레이를 0.5중량% 첨가하고, 반응온도를 50℃로 유지시키기
위하여 오일 항온조 내에서 중탕시키며 반응 시켰다. 상기고분자형 4,4'-디페닐메탄
다이소시아네이트가 클레이층 사이에 쉽게 삽입되어 반응이 원활하게 될 수 있게 하
기 위하여 기계적 교반장치 (mechanical stirrer)를 이용하여 반응 초기에는 200 rpm
의 저속으로 30분간 교반하여 주었으며 그 이후에는 2000 rpm의 고속으로 4시간 동안
교반시켜 주었다.

<96> 1-(2). 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조

<97> 상기에서 얻어진 개질 클레이 함유 폴리머릭 MDI 101.3g과 펜타에리트리톨, 프
로필렌옥사이드 및 에틸렌옥사이드를 중합하여 제조된 폴리올 (KTF 103, 화인텍 제조)
100g을 상온에서 반응시켜 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제조하였다. 상기 클레이
가 포함된 고분자형 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트는 양론비보다 5중량% 과량으로
첨가하였으며, 반응을 위하여 기계적 교반 장치를 이용하여 3000 rpm으로 60초 동안
교반하였다.

- <98> 실시예 2
- <99> 상기 실시예 1에서 사용된 클레이 대신에 층간거리가 11.7Å인 유기클레이를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제조하였다.
- <100> 실시예 3
- <101> 폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 클레이의 첨가량을 1중량%로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제조하였다.
- <102> 실시예 4
- <103> 폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 클레이의 첨가량을 3중량%로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제조하였다.
- <104> 실시예 5
- <105> 폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 클레이의 첨가량을 5중량%로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제조하였다.
- <106> 실시예 6
- <107> 6-(1). 초음파를 적용한 개질 클레이 함유 폴리머릭 MDI의 제조
- <108> 알킬아민염으로 유기화 처리되었으며 층간거리 31.5Å인 유기클레이 (Closite 15A, Southern Clay Products사 제조)의 내부에 포함된 수분을 제거하기 위해 90℃의 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 다음으로, 폴리머릭 MDI (M20, 바스프사 제조) 중량을 기준으로 상기 클레이를 3.0중량% 첨가하고, 반응온도를 50℃로 유지시키기 위하여 오일 항온조 내에서 중탕시키며 반응 시켰다. 상기 고분자형 4,4'-디페닐메탄

다이소시아네이트가 클레이층 사이에 쉽게 삽입되어 반응이 원활하게 될 수 있게 하기 위하여 기계적 교반장치 (mechanical stirrer)를 이용하여 반응 초기에는 200 rpm의 저속으로 30분간 교반하여 주었으며 그 이후에는 2000 rpm의 고속으로 2시간 동안 교반시켜 주었다. 상기의 교반 반응 후, 얻어진 개질 클레이 함유 폴리머릭 MDI에 40 kHz 세기의 초음파를 15분 동안 가해주었다.

<109> 6- (2) . 초음파를 적용한 폼 형태의 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조

<110> 상기에서 얻어진 초음파를 적용한 개질 클레이 함유 폴리머릭 MDI 101.3g과 펜타에리트리톨, 프로필렌옥사이드 및 에틸렌옥사이드를 중합하여 제조된 폴리올 (KTF 103, 화인텍 제조) 100g 및 발포제로서 물 1.5g을 상온에서 반응시켜 폼 형태의 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제조하였다. 상기 클레이가 포함된 고분자형 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트는 양론비보다 5중량% 과량으로 첨가하였으며, 반응을 위하여 기계적 교반 장치를 이용하여 3000 rpm으로 30초 동안 교반하였다. 상기 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 밀도는 88kg/m³이었다.

<111> 실시예 7

<112> 초음파를 가해준 시간을 10분으로 변화시키고 폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 클레이의 첨가량을 1중량%로 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 초음파를 적용한 폼형태의 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제조하였으며, 이처럼 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 밀도는 88kg/m³이었다.

<113> 실시예 8

<114> 초음파를 가해준 시간을 10분으로 변화시키고 폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 클레이의 첨가량을 5중량%로 변화시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 초음파를 적용한 폼형태의 클레이-폴리우레탄 나노복합재를 제조하였으며, 이처럼 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 밀도는 88kg/m^3 이었다.

<115> 비교예 1

<116> 본 발명에 따른 클레이를 전혀 첨가하지 않은 채, 상기 실시예 1에서 사용된 폴리머릭 MDI와 폴리올을 그대로 사용하여 폴리우레탄을 제조하였다.

<117> 비교예 2

<118> 본 발명에 따른 클레이를 전혀 첨가하지 않은 채, 상기 실시예 9에서 사용된 폴리머릭 MDI, 폴리올 및 발포제로서 물을 그대로 사용하여 폴리우레탄 폼을 제조하였다.

<119> 시험예 1

<120> 클레이 표면과 폴리머릭 MDI 사이의 결합 특성 테스트

<121> 실시예 1 및 2에서 얻어진 개질 클레이 함유 폴리머릭 MDI의 클레이 층 표면의 실란올 작용기와 폴리머릭 MDI 사이에 공유결합이 형성되었는지 여부를 확인하기 위해서 개질된 클레이만을 분리해내어 적외선 분광기 (FT-IR)를 이용하여 피크 분석을 수행하였다. 개질된 클레이만을 분리해 내기 위하여 반응이 종결된 개질 클레이 함유 폴리머릭 MDI를 디메틸포름아미드를 이용하여 희석시킨 후 거름장치를 이용하여 개질 클레이만을 걸러내었으며 이를 시클로펜탄을 이용하여 여러 번 세척하여 최종적으로 개질 클레이만 얻었다. 이처럼 얻어진 개질 클레이를 적외선 분광기를 이용하여 분석

하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 4(a)는 상기 실시예에 사용한 폴리머릭 MDI의 IR 스펙트럼이고, 도 4(b)는 실시예 1에 사용된 유기 클레이와 실시예 1에 의해 제조된 개질 클레이에 대한 IR 스펙트럼이며, 도 4(c)는 실시예 2에 사용된 유기 클레이와 실시예 2에 의해 제조된 개질 클레이에 대한 IR 스펙트럼이다.

<122> 도 4(a)에 의하면 2266cm^{-1} 에서 이소시아네이트 작용기 특성 피크가 관찰되는데, 이러한 피크가 도 4(b) 및 (c)에서도 관찰되었으며, 이에 의해 상기 클레이 표면에 폴리머릭 MDI가 공유결합을 하고 있다는 것을 확인할 수 있다. 그 이유는 상기 폴리머릭 MDI는 디메틸포름아미드에 모두 용해되기 때문에 만일 공유결합이 아니라, 반데르발스 인력 등에 의한 결합인 경우에는 최종 개질 클레이의 IR 피크 내에 이소시아네이트 피크가 나타날 수 없기 때문이다.

<123> 시험예 2

<124> 클레이의 박리구조 테스트

<125> 상기 실시예 1에서 제조된 클레이-폴리우레탄 나노 복합재를 전계방출 주사전자 현미경 (FE-SEM)을 이용하여 내부에 포함되어 있는 클레이의 분산도 및 클레이의 층상 구조의 파괴 및 박리 현상을 관찰하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

<126> 본 발명에 따라 제조된 클레이-폴리우레탄 나노 복합재의 경우에는 클레이 층 내부에 공유결합으로 결합되어 있던 폴리머릭 MDI가 폴리올과 반응하여 폴리우레탄을 형성시키고, 이로 인하여 클레이의 층간 거리가 넓어지게 되며, 결국에는 박리가 일어나게 된다. 따라서 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 클레이 층이 박리되어 떨어져 나간 형태를 가지게 된다는 것을 확인 할 수 있다.

<127> 시험예 3

<128> 클레이의 층간 거리 테스트

<129> 본 발명의 실시예 1-(1) 및 실시예 6-(1)에 의해 제조된 개질 클레이와 개질 반응을 수행하지 않은 순수한 유기클레이 (Closite 15A, Southern Clay Products사 제조)의 층간거리를 측정하기 위하여 X-선 회절 분석법을 사용한 광각 X-선 회절 (WAXD) 형태를 관찰하였다. 본 발명의 실시예 1-(1) 및 실시예 6-(1)에 의해 제조된 개질 클레이 함유 폴리머릭 MDI에 포함되어 있는 개질된 클레이만을 분리해 내기 위하여 반응이 종결된 개질 클레이 함유 폴리머릭 MDI를 디메틸포름아미드를 이용하여 희석시킨 후 거름장치를 이용하여 개질 클레이만을 걸러내었으며 이를 시클로헥산을 이용하여 여러 번 세척하여 최종적으로 개질 클레이만 얻었다. 이처럼 얻어진 개질 클레이를 X-선 회절분석기를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 클레이의 층간거리는 하기에 표기된 Bragg's law에 의해 계산하였으며, 100 mA, 40 kV의 조건으로 2~10 도 (degree)의 영역 범위에서 측정하였다.

<130> 【수학식 1】 $2 d \sin \theta = n \lambda$

<131> 일반적으로 광각 X-선 회절 피크의 2θ 값은 클레이의 층간 거리를 나타내게 되는데 2θ 값이 감소할수록 층간 거리는 증가하게 되며 완전 박리가 일어나게 되면 피크가 사라지게 된다. 도 5에서 알 수 있듯이 본 발명의 실시예 1-(1)에 의해 제조된 개질 클레이의 경우에는 상기 WAXD 피크가 개질 반응을 수행하지 않는 15A 클레이의 피크에 비하여 감소한다는 것을 확인할 수 있으며, 이는 클레이 층 내부에 폴리머릭 MDI가 공유결합으로 결합되어 클레이의 층간거리가 증가되었기 때문이다. 또한, 본 발명의 실시예 6-(1)에 의해 제조된 개질 클레이의 피크가 실시예 1-(1)에 의해 제조

된 개질 클레이의 피크에 비하여 감소한다는 것을 확인할 수 있으며, 이는 초음파를 적용함으로 인하여 클레이 층 내부에 폴리머릭 MDI가 공유결합되는 효율이 증가되었기 때문이라고 볼 수 있다.

<132> 시험예 4

<133> 나노복합재 내부의 클레이의 층간거리 테스트

<134> 실시예 1에서 제조된 나노 복합재를 1mm 이하로 얇게 절단한 후, X-선 회절분석기를 이용하여 분석하였으며, 클레이의 층간거리는 상기 수학식 1에 표기된 Bragg's law에 의해 계산하였고, 100 mA, 40 kV의 조건으로 2~10 도 (degree)의 영역 범위에서 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노 복합재의 경우에는 상기 WAXD 피크가 사라진 것을 확인할 수 있으며, 따라서, 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 경우, 상기 클레이가 완전히 박리된 상태라는 것을 확인할 수 있다. 이는 클레이 층 내부에 공유결합으로 결합되어 있던 폴리머릭 MDI가 폴리올과 반응하여 폴리우레탄을 형성시킴으로 인하여 클레이의 층간 거리가 넓어지게 되고 그로 인하여 클레이의 층들이 완전히 박리가 일어나기 때문이다.

<135> 시험예 5

<136> 굽힘강도 테스트

<137> 본 발명의 실시예 1, 3, 4, 및 5에서 제조한 클레이-폴리우레탄 나노 복합재와 비교예 1에서 제조된 폴리우레탄의 굽힘강도를 ASTM D790에 의거하여 측정하고 그 결과를 도 6에 나타내었다. 상기 결과로부터 본 발명에 따라 제조된 클레이-폴리우레탄 나노 복합재의 굽힘강도가, 클레이를 사용하지 않은 순수한 폴리우레탄보다 매우 우

수하다는 것을 알 수 있다. 또한, 클레이의 첨가량이 폴리머릭 MDI의 중량 100을 기준으로 3 중량%까지는 클레이의 첨가량이 증가할수록 나노 복합재의 굽힘강도가 증가하였으나 그 첨가량이 3 중량% 이상이 되면 필요 이상으로 첨가된 클레이들이 서로 뭉쳐지기 때문에 오히려 나노 복합재의 굽힘강도를 저하시킨다는 것을 확인할 수 있다. 본 발명에서는 실시예 3의 경우, 즉 클레이의 함유량이 폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 3 중량%만큼 사용되었을 때에 최상의 굽힘강도를 가지는 클레이-폴리우레탄 나노 복합재를 제조할 수 있었으며 이 경우 비교예 1의 경우보다 그 굽힘강도가 35% 이상 높은 값을 가진다는 것을 알 수 있다.

<138> 시험예 6

<139> 인장강도 테스트

<140> 본 발명의 실시예 1, 3, 4, 및 5에서 제조된 클레이-폴리우레탄 나노 복합재와 비교예 1에서 제조된 순수한 폴리우레탄의 인장강도를 ASTM D638에 의거하여 측정하고 그 결과를 도 7에 나타내었으며, 본 발명의 실시예 6, 7, 및 8에서 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노 복합재와 비교예 2에서 제조된 순수한 폴리우레탄 폼의 인장강도를 ISO 1926에 의거하여 측정하고 그 결과를 도 8에 나타내었다. 상기 결과로부터 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 경우에는 클레이를 사용하지 않은 순수한 폴리우레탄에 비하여 보다 높은 인장강도를 가지며, 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 경우에도 순수한 폴리우레탄 폼에 비하여 인장강도가 우수하다는 것을 알 수 있다. 개질된 클레이의 첨가량이 폴리머릭 MDI의 중량 100을 기준으로 3 중량%까지는 클레이의 첨가량이 증가할수록 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 인장강도가 증가하였으나 그 첨가량이 3 중량% 이상이 되면 필요 이상으로 첨가된 클레이들이

서로 뭉쳐지기 때문에 오히려 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 인장강도를 저하시킨다는 것을 알 수 있다. 본 발명에서는 실시예 4의 경우, 즉 클레이의 함유량이 폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 3 중량%만큼 사용되었을 때에 최상의 인장강도를 가지는 클레이-폴리우레탄 나노 복합재를 제조할 수 있었으며 이 경우 비교예 1의 경우보다 그 인장강도가 70% 이상 높은 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 또한 발포된 형태의 나노복합재인 실시예 6의 경우, 즉 클레이의 함유량이 폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 3 중량%만큼 사용되었을 때에 최상의 인장강도를 가지는 클레이-폴리우레탄 나노 복합재를 제조할 수 있었으며 이 경우 비교예 2의 경우보다 그 인장강도가 44% 이상 높은 값을 가진다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 종래기술에 따라 제조된 클레이 함유 고분자의 경우에는 클레이가 완전히 박리된 형태가 아니기 때문에 발포제를 사용하게 되면, 상기 클레이가 오히려 불순물로 작용하여 순수한 고분자 폼의 경우보다 기계적 물성이 매우 열악해지는데 반해, 본 발명에 따른 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 경우에는 순수한 폴리우레탄 폼보다 기계적 물성이 매우 우수해지며, 이를 통해 본 발명에 따른 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 클레이가 완전히 박리된 형태로 균일하게 분포되어 있다는 것을 알 수 있다.

<141> 시험예 7

<142> 압축강도 테스트

<143> 본 발명의 실시예 6, 7 및 8에서 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재와 비교예 2에서 제조된 폴리우레탄 폼의 압축강도를 ASTM D1621에 의거하여 측정하고 그 결과를 도 9에 나타내었다. 상기 결과로부터 본 발명에 따라 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 경우에는 클레이를 사용하지 않은 순수한 폴리우레탄 폼에

비하여 보다 높은 압축강도를 가진다는 것을 알 수 있다. 또한, 초음파를 적용하여 개질된 클레이의 첨가량이 폴리머릭 MDI의 중량 100을 기준으로 5 중량%까지 클레이의 첨가량이 증가할수록 클레이-폴리우레탄 폼 나노복합재의 압축강도가 증가하였다. 점도 문제를 고려하게 되면 초음파를 적용한 클레이의 함유량이 폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 5 중량%만큼 사용되었을 때 최상의 압축강도를 가지는 클레이-폴리우레탄 폼 나노복합재를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다.

<144> 시험예 8

<145> 난연성 테스트

<146> 본 발명의 실시예 6, 7, 및 8에서 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재와 비교예 2에서 제조된 순수 폴리우레탄 폼의 난연성을 JIS A9514에 의거하여 측정하고 그 결과를 표 1에 나타내었다. 난연성 측정에서 테스트 시편을 60초 동안 불꽃에 갖다 대고 난 후 불꽃으로부터 150 mm 이상 떨어지게 하여, 불꽃에 갖다 댄 시점에서부터 시편이 소화될 때까지의 시간(소화시간)과 시편에서 가장 많이 타들어간 부분의 거리(소화거리)를 측정하였다. 폴리우레탄 폼은 매우 잘 타는 물질이기 때문에 난연성 향상 비교를 위하여 완전 소화를 막고자 인계 난연재를 폴리올 중량 기준으로 10 중량% 만큼 사용하였다. 상기 결과로부터 본 발명에 따라 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 경우 클레이를 사용하지 않은 순수한 폴리우레탄 폼에 비하여 보다 높은 난연성을 가진다는 것을 알 수 있었으며, 초음파를 적용하여 개질된 클레이의 첨가량이 폴리머릭 MDI의 중량을 기준으로 5 중량%까지 클레이의 첨가량이 증가할수록 나노복합재의 난연성이 증가하였다. 점도 문제를 고려하게 되면 개질된 클레이의 함유량이 폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 5 중량%만큼 사용되었을 때 최상의 난연

성을 가지는 클레이-폴리우레탄 폼 나노복합재를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다.

【표 1】

	소화시간 (s)	소화거리 (mm)
비교예 2	75	70
실시예 6	67	54
실시예 7	69	60
실시예 8	66	50

시험예 9

열전도도 테스트

본 발명의 실시예 6, 7 및 8에서 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재와 비교예 2에서 제조된 폴리우레탄 폼의 열전도도를 ASTM C518에 의거하여 측정하고 그 결과를 도 10에 나타내었다. 상기의 결과로부터 본 발명에 따라 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재가 클레이를 사용하지 않은 순수한 폴리우레탄 폼에 비하여 보다 낮은 열전도도를 가진다는 것을 알 수 있으며, 초음파를 적용하여 개질된 클레이의 첨가량이 폴리머릭 MDI의 중량을 기준으로 3 중량%까지는 클레이의 첨가량이 증가할수록 초음파를 적용한 클레이-폴리우레탄 폼 나노복합재의 열전도도는 감소하고 그 이상의 첨가량에서는 열전도도 변화가 거의 없었다. 일반적으로 폴리우레탄 폼의 열전도도는 셀 크기와 밀접한 관계를 가지는데, 셀 크기가 작아질수록 폴리우레탄 폼의 열전도도는 낮아진다. 따라서 본 발명에서는 폴리머릭 MDI로 개질된 클레이의 함유량이 증가할수록 제조된 클레이-폴리우레탄 폼 나노복합재의 셀 크기가 감소하기 때문에 보다 낮은 열전도도를 가지는 클레이-폴리우레탄 폼 나노복합재를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있으며 점도 문제를 고려하게 되면 클레이의 함유량이

폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 3 중량%만큼 사용되었을 때에 최적의 열전도도를 가지는 클레이-폴리우레탄 폼 나노복합재를 제조할 수 있다.

<151> 시험예 10

<152> 발포재의 셀 모폴로지 측정

<153> 실시예 6 및 7에서 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재와 비교예 2에서 제조된 폴리우레탄 폼의 셀 모폴로지를 전계 방출 주사전자현미경 (FE-SEM)을 이용하여 측정하고 그 결과를 도 11 내지 도 13에 나타내었다. 상기 결과로부터 본 발명에 따라 제조된 발포 클레이-폴리우레탄 나노복합재는 클레이를 사용하지 않은 순수한 폴리우레탄 폼에 비하여 보다 작은 셀 크기를 가진다는 것을 알 수 있다. 상기 셀의 크기는 클레이의 첨가량이 증가할수록 작아지지만 점도 문제를 고려하게 되면 폴리머릭 MDI로 개질된 클레이의 함유량이 폴리머릭 MDI 중량을 기준으로 3 중량%만큼 사용하는 것이 적합하다.

【발명의 효과】

<154> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 클레이-폴리우레탄 나노 복합재는 폴리우레탄이 상기 클레이의 층상에 삽입된 구조인 것이 아니라, 클레이의 층과 층 사이를 완전히 박리시킨 구조이기 때문에, 순수한 폴리우레탄에 비하여 물성이 우수하며, 발포시킨 경우에도 기계적 강도, 난연성 등의 물성이 통상적인 폴리우레탄 폼보다 현저히 향상된다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법은 종래기술과는 달리, 폴리우레탄 내의 클레이가 거의 완벽하게 박리된 상태로 존재하도록 함으로써 폴리우레탄의 물성을 현저히 향상시킬 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

다이소시아네이트 화합물을 기준으로 클레이 0.5~5중량%를 포함하며, 상기 다이소시아네이트 화합물과 상기 클레이의 실란올 작용기가 공유결합으로 연결되어 있는 클레이 함유-다이소시아네이트 화합물; 및 폴리올이 반응하여 폴리우레탄 결합이 형성되어 있고, 이에 의해 상기 클레이가 박리되어, XRD 측정시 2~10도 사이에서 각 X-선 회절 (WAXD) 피크가 나타나지 않는 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 다이소시아네이트 화합물은 폴리머릭 MDI, 모노머릭 MDI 또는 TDI인 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 클레이는 몬트모릴로나이트 (montmorillonite), 벤토나이트 (bentonite), 헥토라이트 (hectorite), 불화헥토라이트 (fluorohectorite), 사포나이트 (saponite), 베이델라이트 (beidelite), 논트로나이트 (nontronite), 스티븐사이트 (stevensite), 버미큘라이트 (vermiculite), 볼콘스코이트 (volkonskoite), 마가다이트 (magadite), 케냐라이트 (kenyalite), 또는 이들의 유도체인 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 클레이는 산처리되거나, 알킬암모늄 이온 또는 알킬포스포늄 이온으로 처리된 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 5】

제 1항에 있어서, 상기 폴리올은 에틸렌글리콜, 1,2-프로판글리콜, 1,3-프로판글리콜, 부틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 네오펜틸글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 1,2,3-헥산트리올, 1,2,4-부탄트리올, 트리메틸올메탄, 펜타에리트리톨, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 디부틸렌글리콜, 폴리부틸렌글리콜, 솔비톨, 슈그로스, 하이드로퀴논, 레소시놀, 카테콜, 비스페놀 또는 이들 중 2 이상의 혼합물과; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 중합시켜 제조된 폴리에테르 폴리올인 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 6】

제 1항에 있어서, 상기 폴리올은 무수프탈산 또는 아디프산과; 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 중합시켜 제조된 폴리에스테르 폴리올인 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 7】

제 1항에 있어서, 상기 클레이 함유-디이소시아네이트 화합물을 디메틸포름아미드로 세척한 후 적외선 분광 스펙트럼 측정시 이소시아네이트 특정 피크가 나타나는 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 8】

제 1항에 있어서, 발포제를 더 포함하며, 동일한 발포제의 양 및 동일한 밀도하에서 발포상태의 인장강도가 순수한 폴리우레탄 폼의 경우보다 10%이상 큰 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 9】

제 8항에 있어서, 동일한 발포제의 양 및 동일한 밀도하에서 발포상태의 압축강도가 순수한 폴리우레탄 폼의 경우보다 10%이상 큰 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 10】

제 8항에 있어서 상기 발포제는 시클로펜탄, 클로로플루오로카본, 히드로클로로플루오로카본, 히드로플루오로카본, 물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 11】

제 1항에 있어서, 사슬연장제로서 디올, 트리올, 테트라올, 디아민 또는 아미노알콜을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 12】

제 1항 또는 제 11항 중 어느 한 항에 있어서, 난연제, 셀안정제 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재.

【청구항 13】

(a) 디이소시아네이트 화합물에 클레이를 혼합하는 단계;

(b) 상기 혼합물을 교반하여 상기 디이소시아네이트 화합물과 클레이의 실란올 작용기 간에 공유결합을 형성시키는 단계; 및

(c) 상기에서 얻어진 결과물과 폴리올을 혼합한 후 교반하며 반응시키는 단계를 포함하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법.

【청구항 14】

제 13항에 있어서, 상기 디이소시아네이트 화합물은 폴리머릭 MDI, 모노머릭 MDI 또는 TDI인 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법.

【청구항 15】

제 13항에 있어서, 상기 클레이의 함량은 상기 디이소시아네이트 화합물을 기준으로 0.5~5중량%인 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법.

【청구항 16】

제 13항에 있어서, 상기 (a) 및 (b) 단계에서의 반응온도는 25~80℃인 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법.

【청구항 17】

제 13항에 있어서, 상기 (b) 단계는 50~500rpm으로 10~60분 동안 초기 교반을 한 후, 1000~4000rpm으로 2~24시간 동안 더 교반해 주는 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법.

【청구항 18】

제 13항에 있어서, 상기 (c) 단계에서의 반응온도는 $5\sim 40^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법.

【청구항 19】

제 13항에 있어서, 상기 (c) 단계에서의 NCO/OH 비율은 $1.0\sim 1.5$ 인 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법.

【청구항 20】

제 13항에 있어서, 상기 (c) 단계는 촉매로서 펜타메틸디에틸렌트리아민, 디메틸시클로헥실아민, 트리스 (3-디메틸아미노) 프로필헥사하이드로트리아민, 트리에틸렌디아민 또는 이들의 혼합물을 사용하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법.

【청구항 21】

제 13항에 있어서, 상기 (b) 단계 다음에 초음파를 가해주어 상기 디이소시아네이트 화합물과 클레이의 실란올 작용기 간에 공유결합 형성의 효율 및 디이소시아네이트 화합물과 클레이간의 분산성을 향상시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법.

【청구항 22】

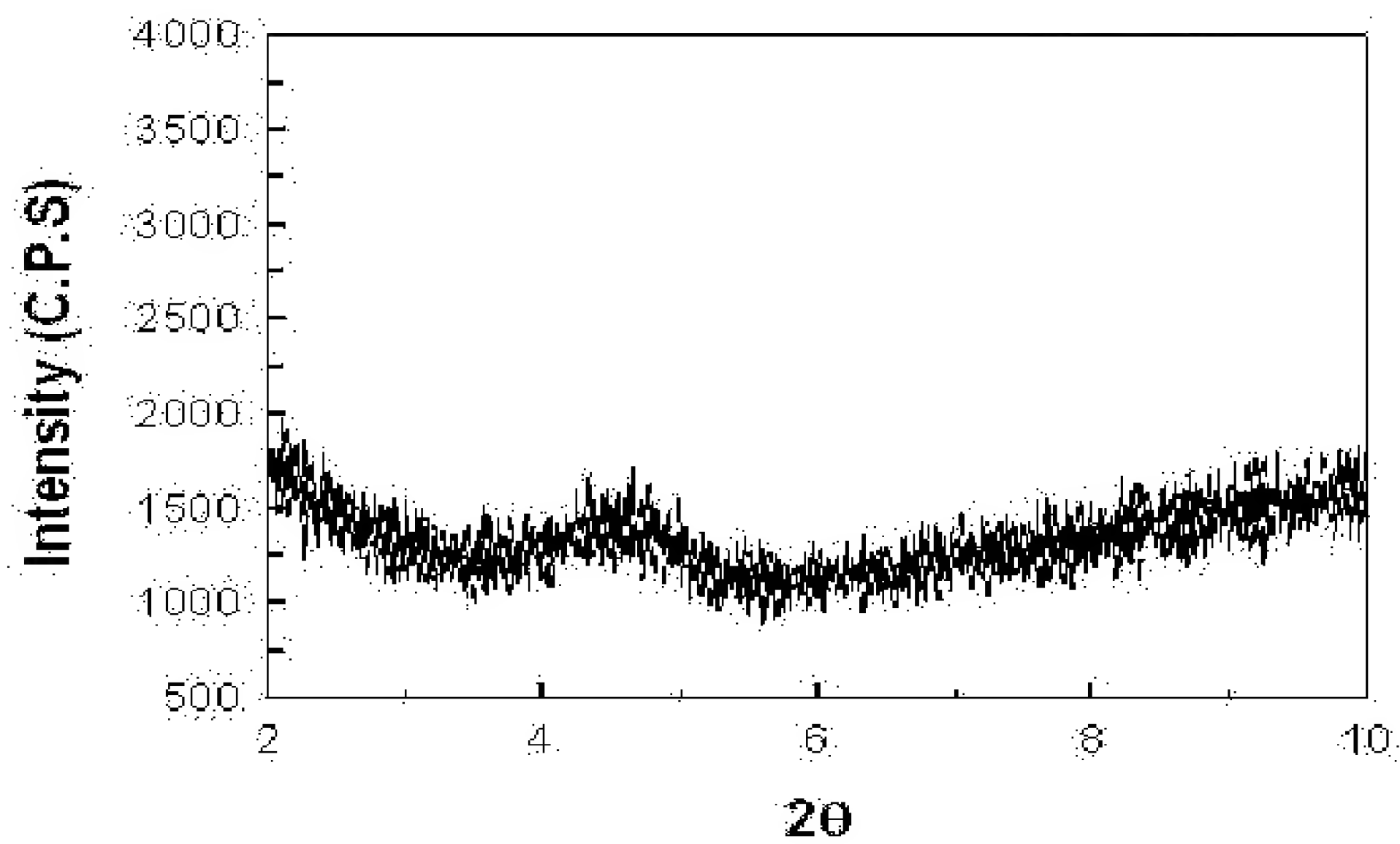
제 21항에 있어서, 상기 초음파의 세기는 200kHz 이하이고, 초음파를 가해주는 시간은 $5\sim 60$ 분이며, 반응온도는 $5\sim 80^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법.

【청구항 23】

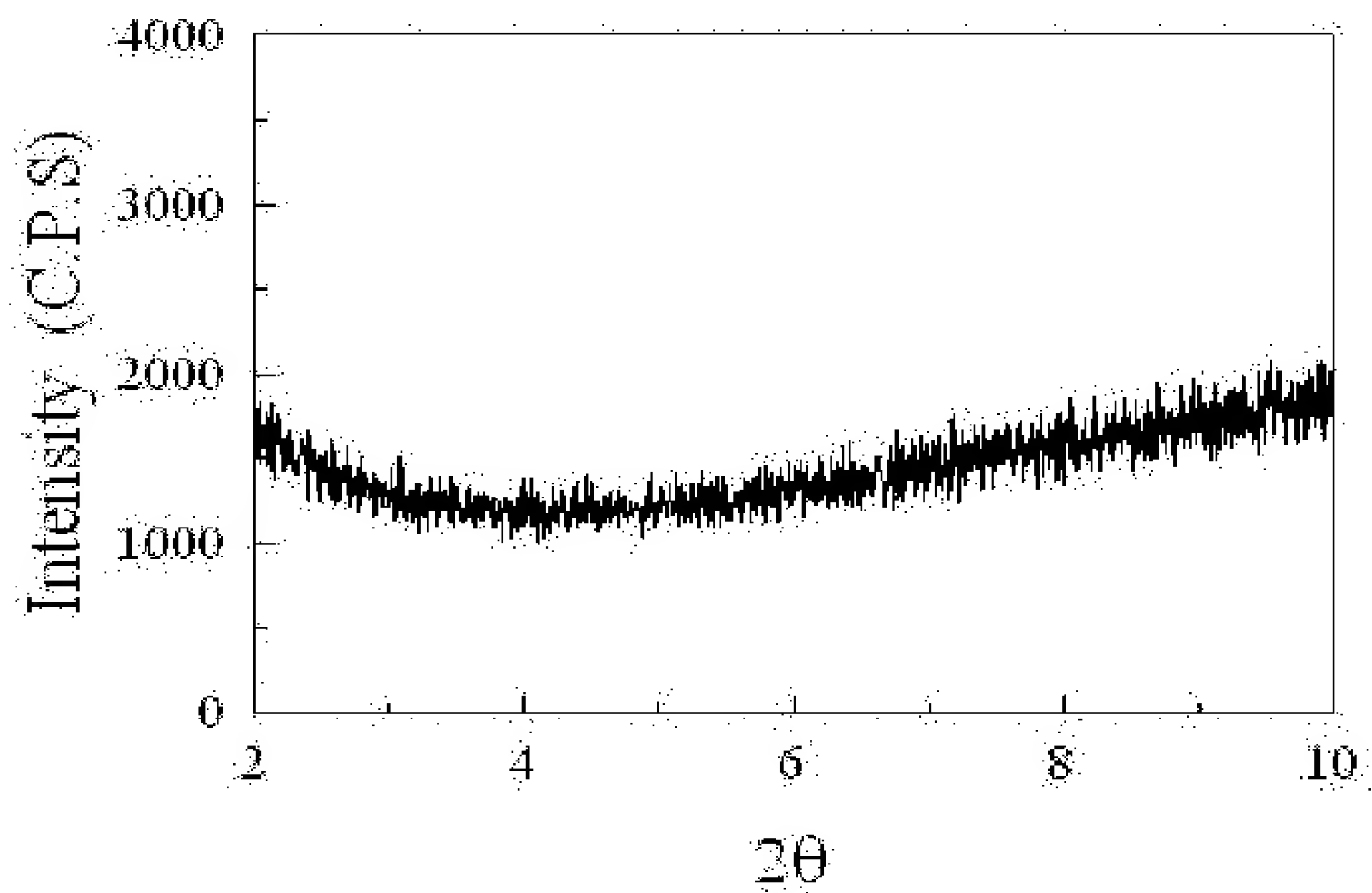
제 21항에 있어서, 상기 초음파 처리단계 이후에 디이소시아네이트 화합물과 폴리오올을 중합시키는 단계에서 발포제를 혼합하여 교반하며 반응시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 클레이-폴리우레탄 나노복합재의 제조방법.

【도면】

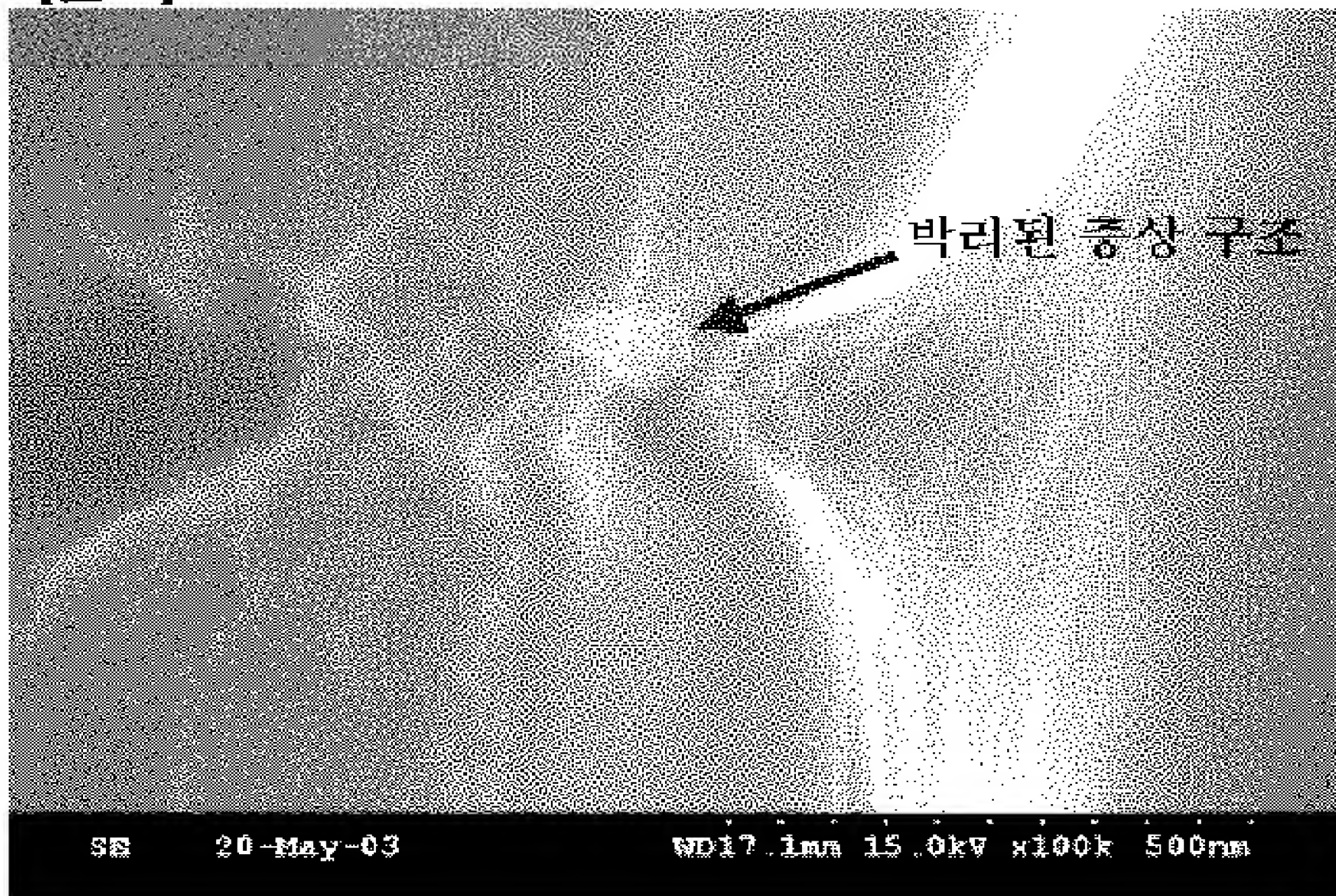
【도 1】



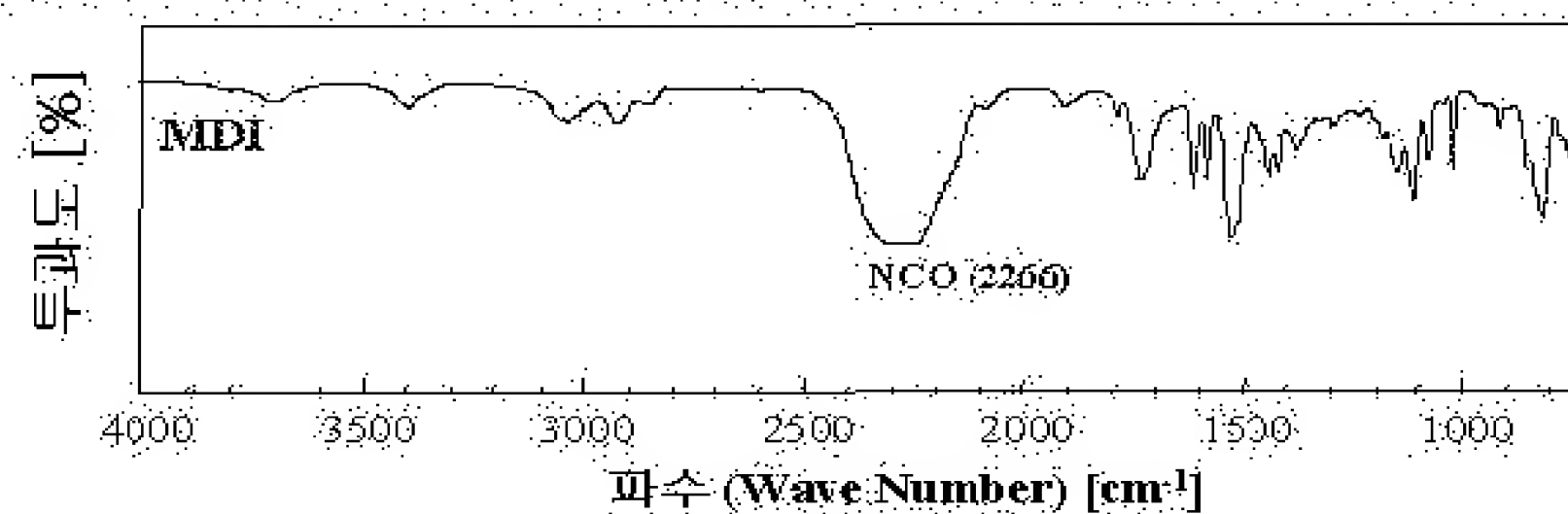
【도 2】



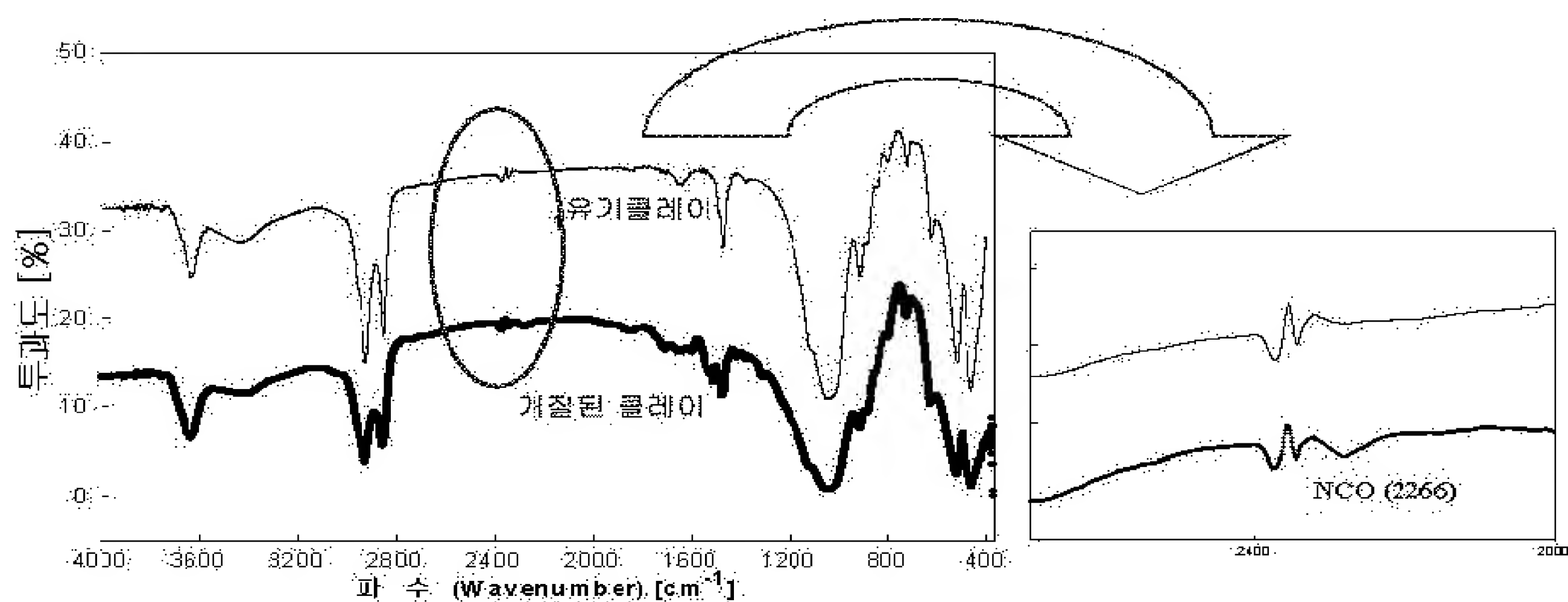
【도 3】



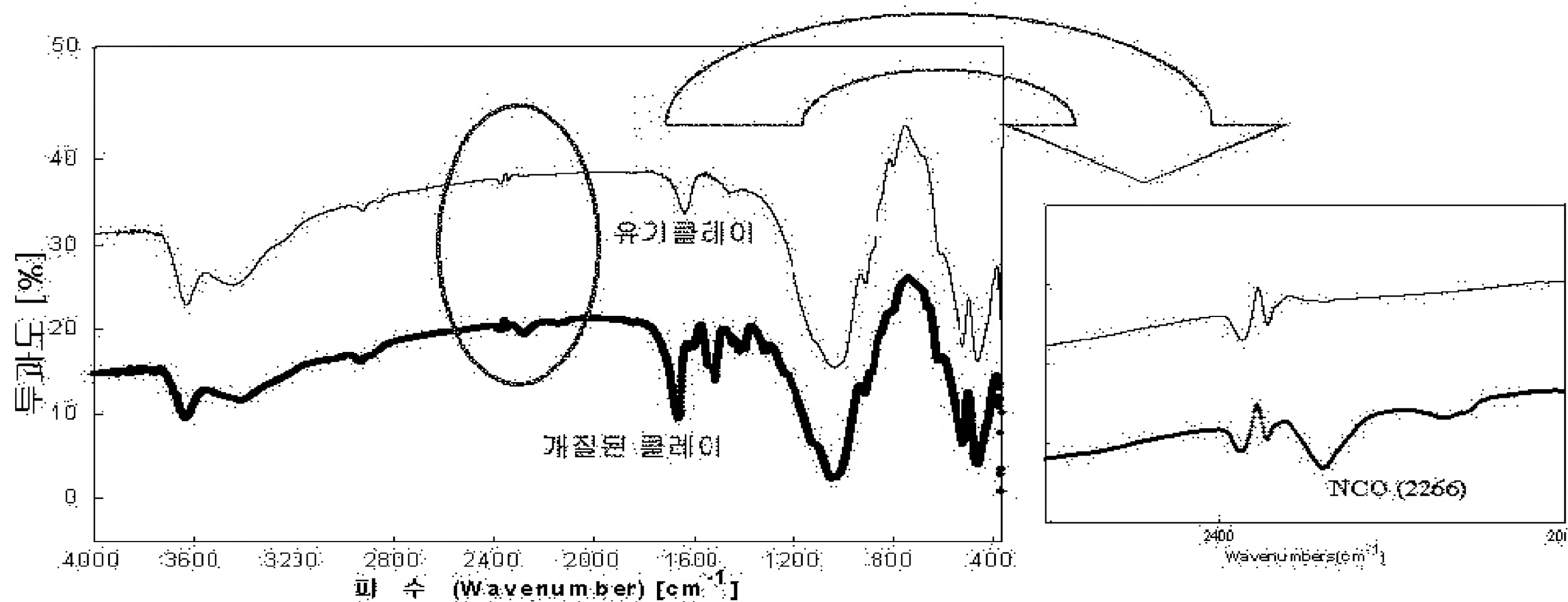
【도 4】



(a)

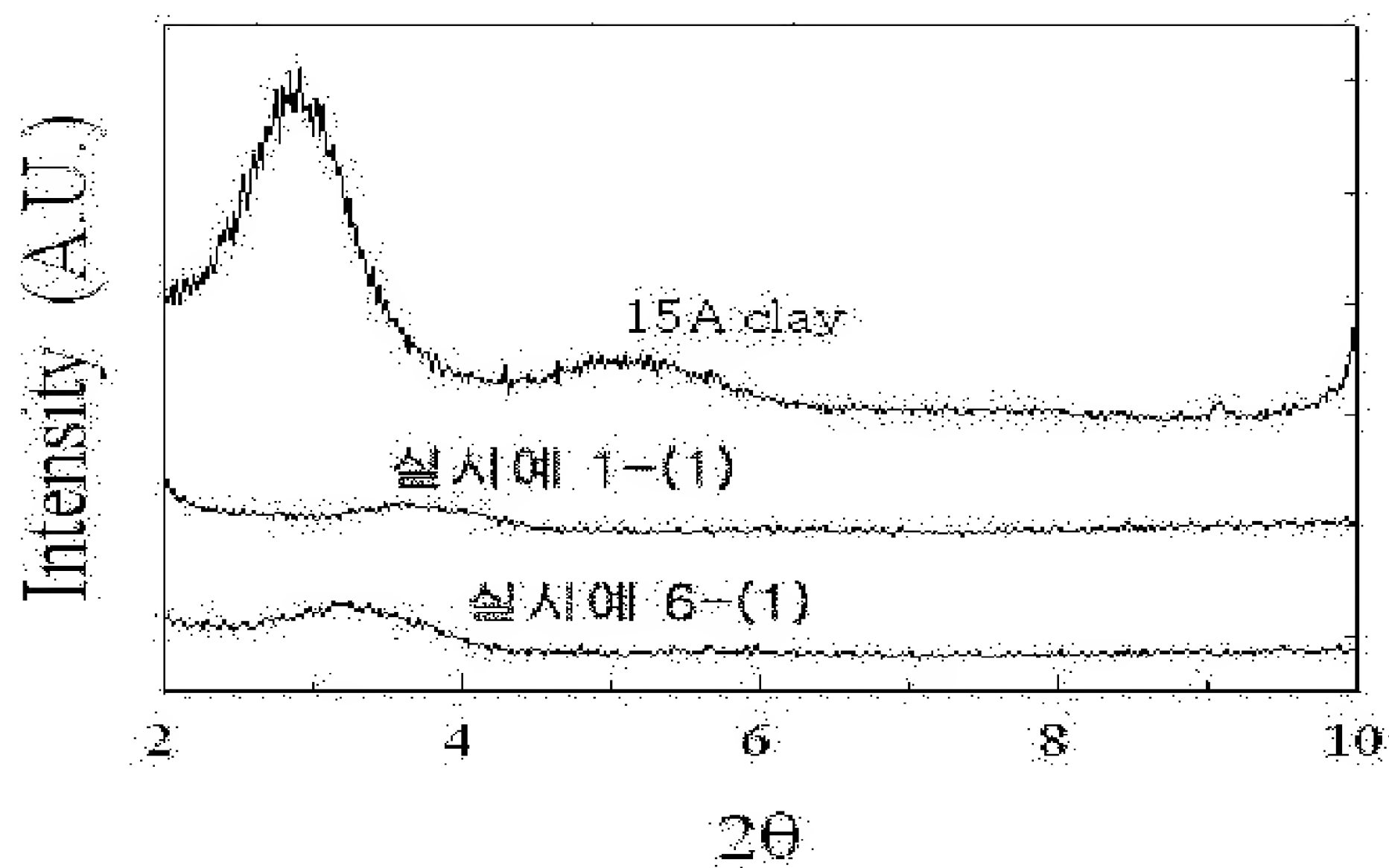


(b)

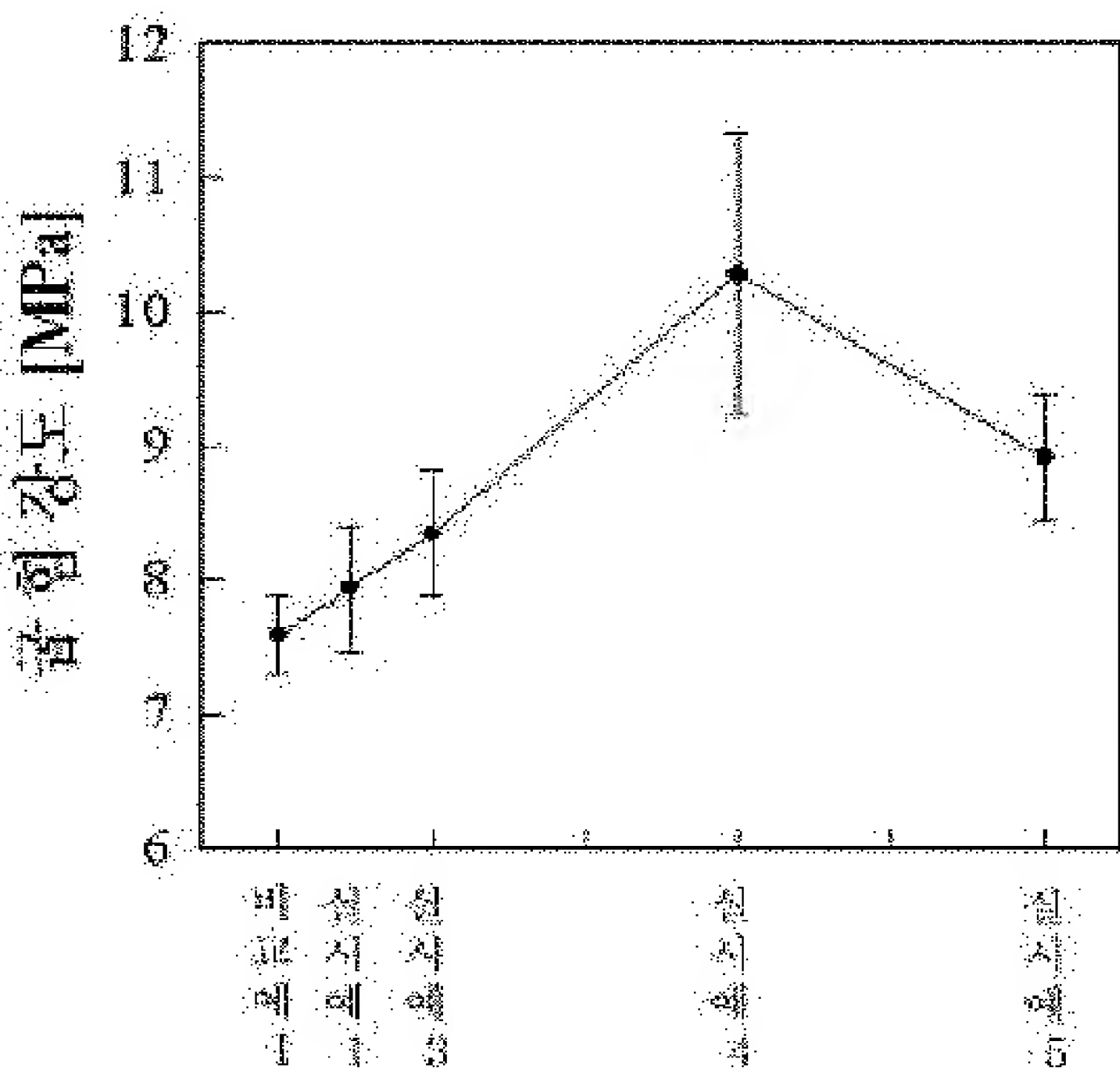


(c)

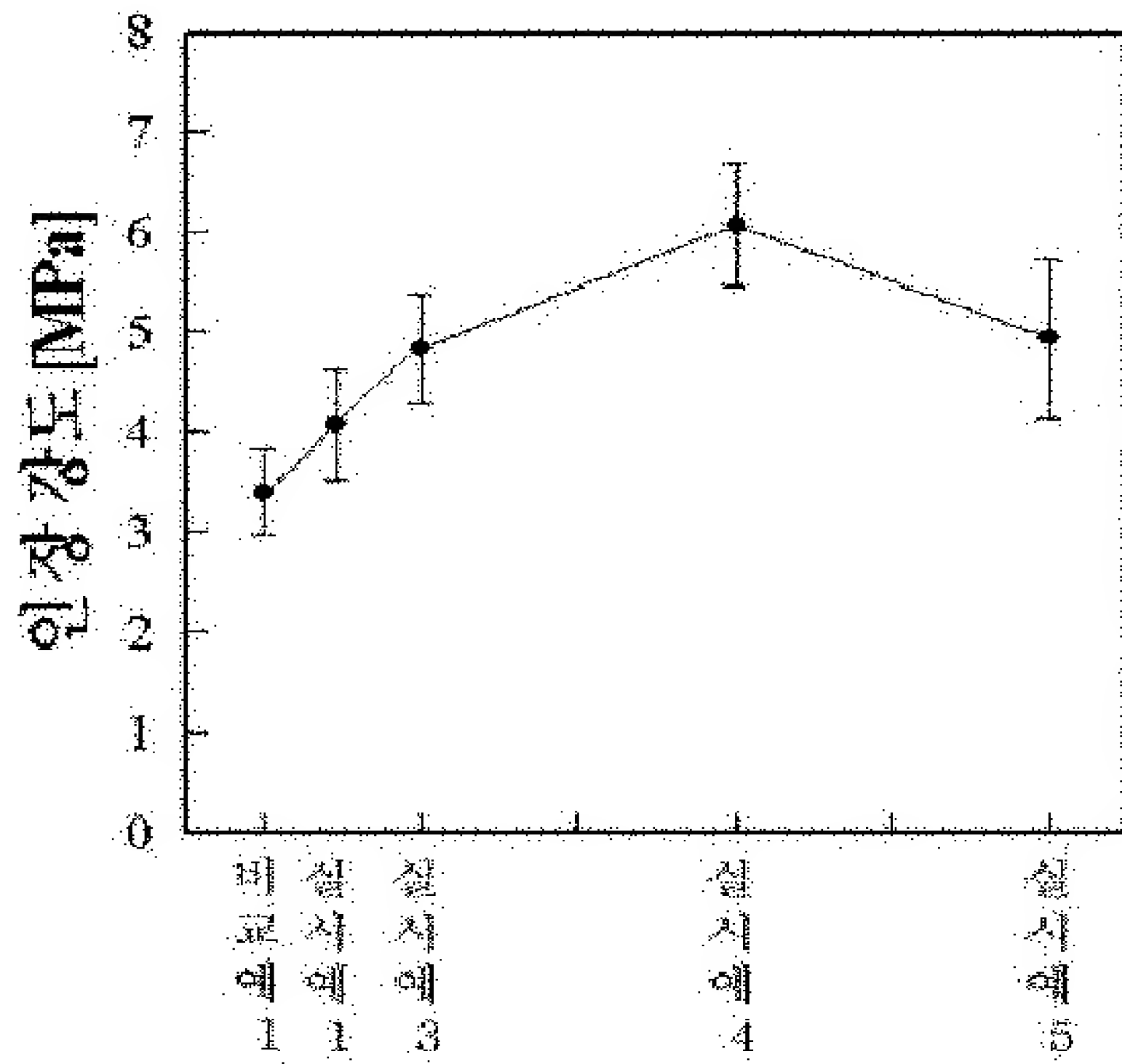
【도 5】



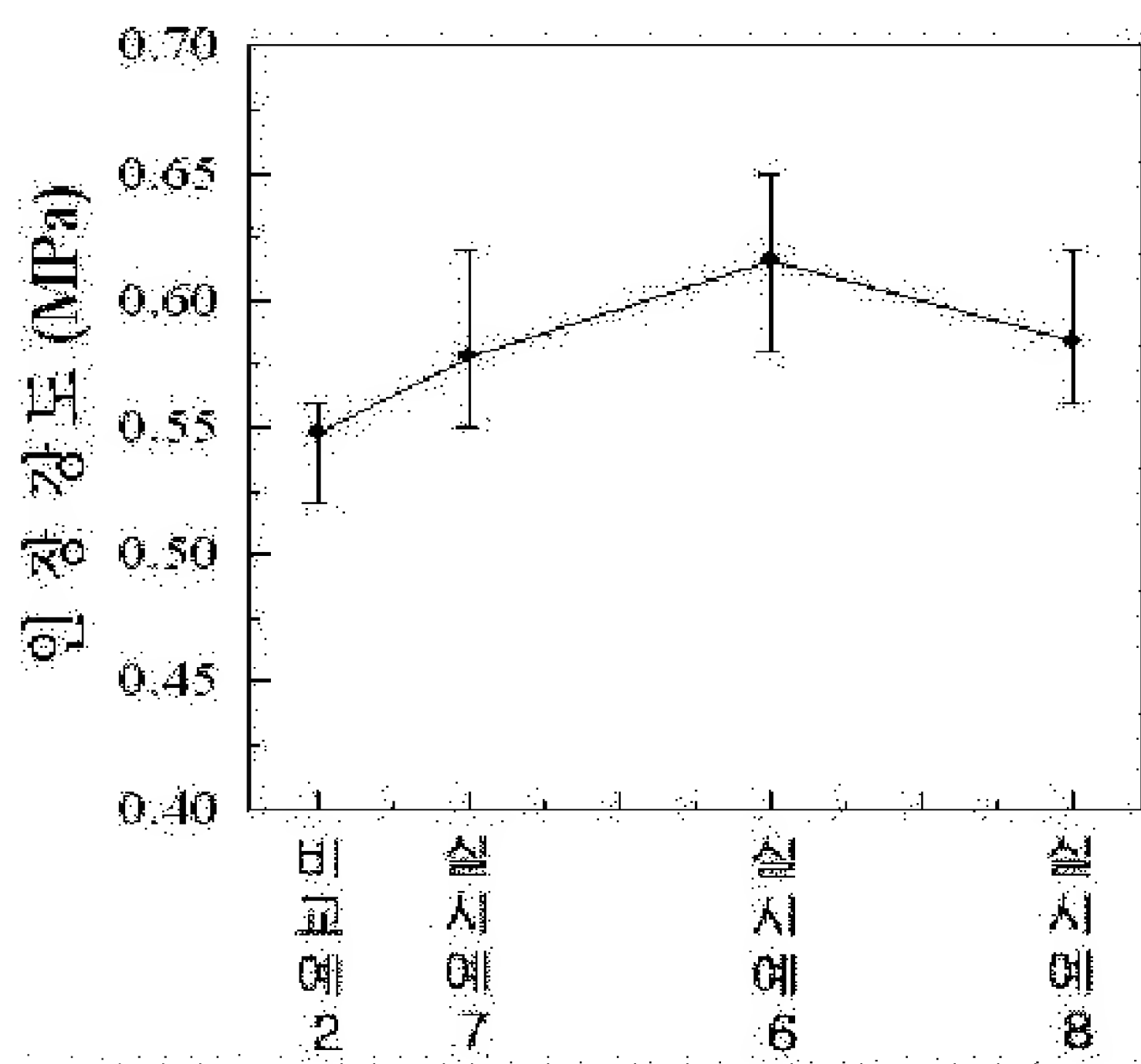
【도 6】



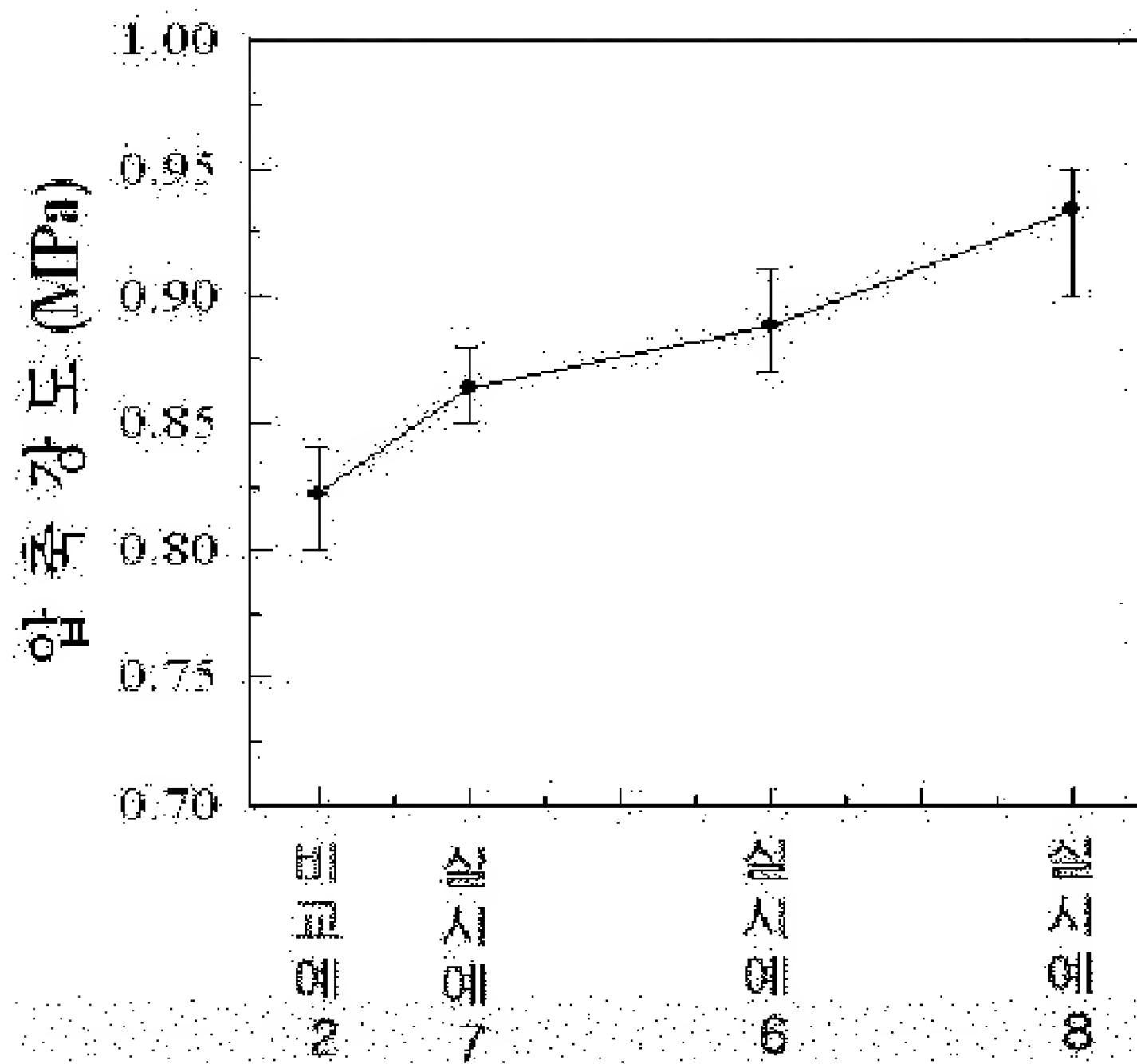
【도 7】



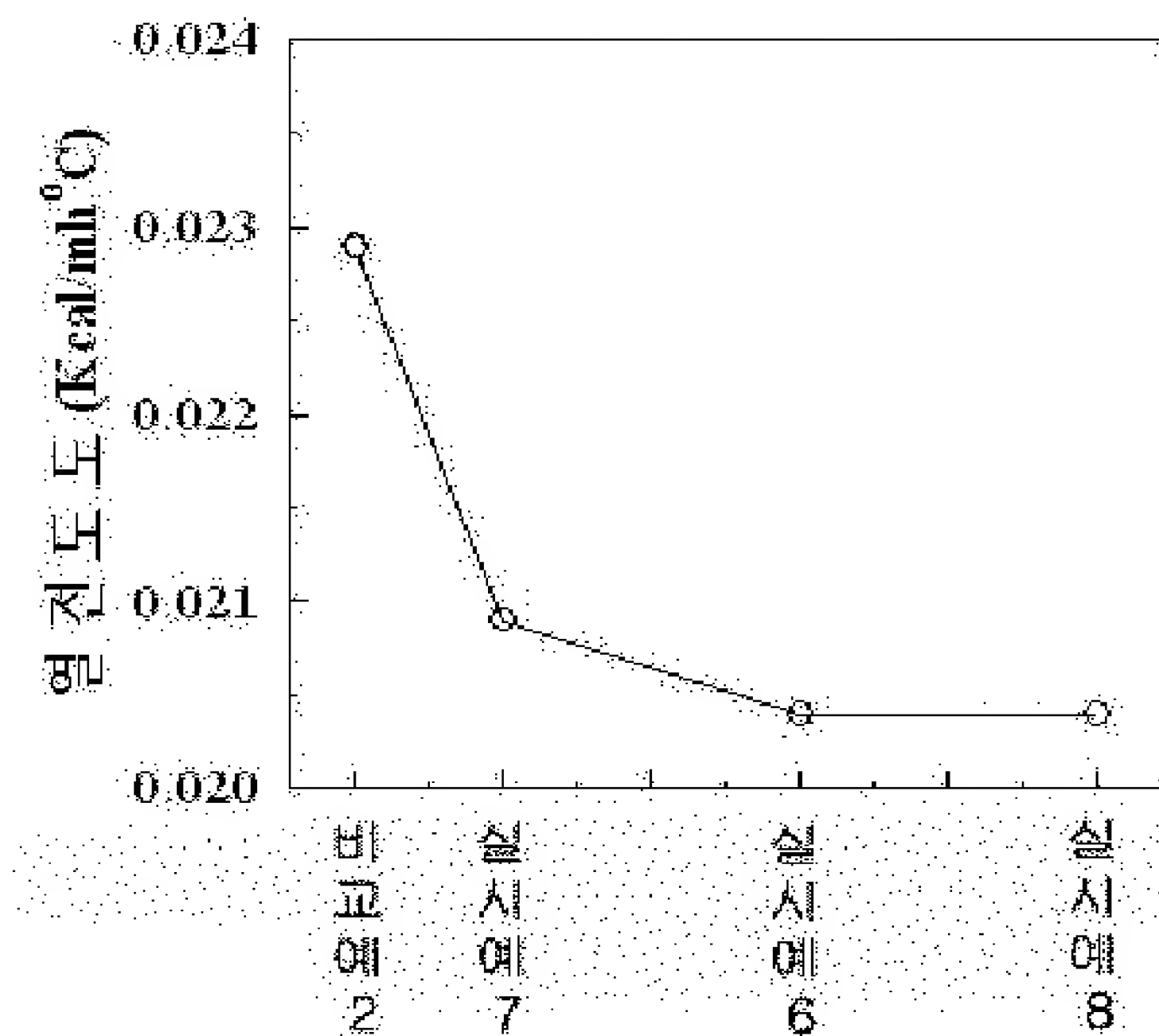
【도 8】



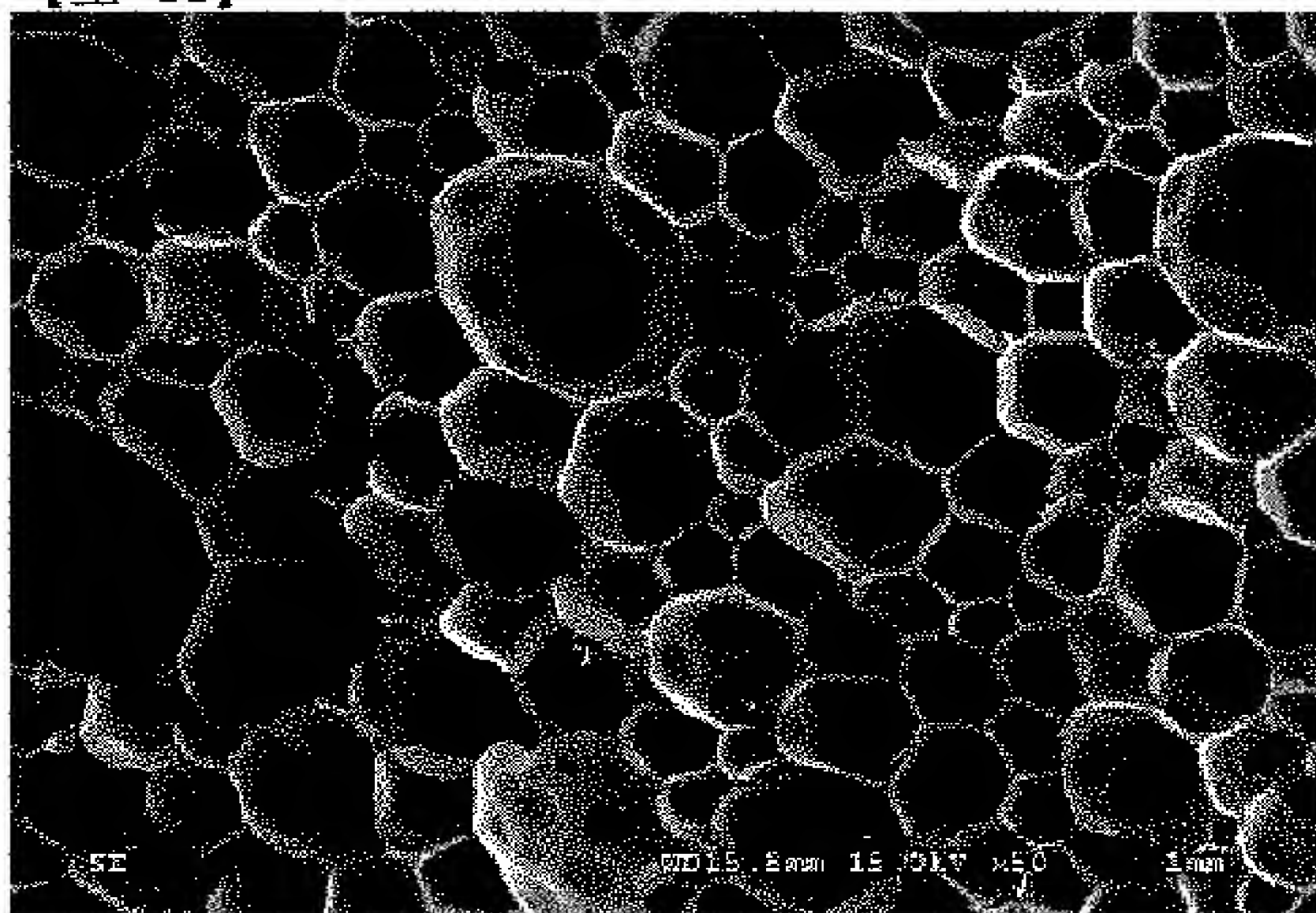
【도 9】



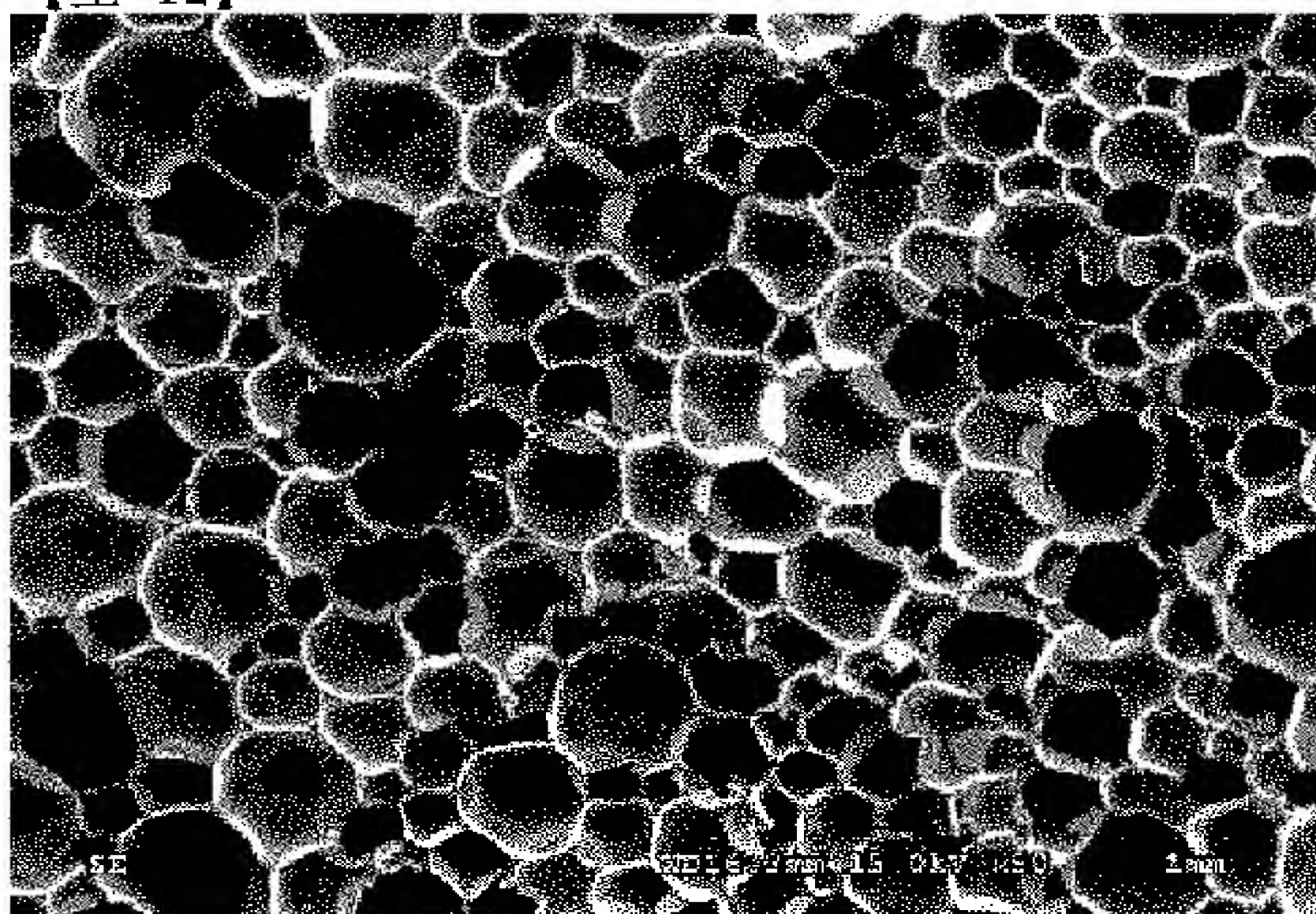
【도 10】



【도 11】



【도 12】



【도 13】

